



**Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Faculté  
des Sciences Dhar El Mahraz- Fès  
Centre d'Etudes Doctorales  
"Sciences et Technologies"**

**Formation Doctorale : RNE2D**

**Discipline : Chimie**

**Spécialité : Chimie-physique Appliquée**

**Laboratoire : Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, de  
Modélisation et d'Environnement (LIMME)**

**THESE DE DOCTORAT**

Présentée par

**BENSOUDA Zakariae**

**Extraction, caractérisation et potentiel inhibiteur des huiles essentielles  
contre la corrosion d'aciers doux dans une solution chlorhydrique  
molaire**

Soutenue le 07/07/2018 devant le jury composé de :

<b>Pr. Mohammed LACHKAR</b>	<b>Faculté des Sciences DM – Fès</b>	<b>Président</b>
<b>Pr. Laila BEN ALLAL</b>	<b>Faculté des Sciences et Techniques – Tanger</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Mohamed EBN TOUHAMI</b>	<b>Faculté des Sciences – Kénitra</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Mustapha TALEB</b>	<b>Faculté des Sciences DM – Fès</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Fatima MAHJOUBI</b>	<b>Faculté des Sciences DM – Fès</b>	<b>Examineur</b>
<b>Pr. Adil TOUIMI BENJELLOUN</b>	<b>Faculté des Sciences DM – Fès</b>	<b>Examineur</b>
<b>Pr. Mohammed BENZAKOUR</b>	<b>Faculté des Sciences DM – Fès</b>	<b>Examineur</b>
<b>Pr. Abdellah FARAH</b>	<b>Faculté des Sciences et Techniques – Fès</b>	<b>Codirecteur de thèse</b>
<b>Pr. Mouhcine SFAIRA</b>	<b>Faculté des Sciences DM – Fès</b>	<b>Directeur de thèse</b>

Année universitaire : 2017-2018

## ***Production scientifique***

### ***Publications dans des revues internationales indexées***

- **Article 1** : **Z. Bensouda**, M. Driouch, M. Sfaira, A. Farah, M. Ebn Touhami.  
Insights into a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl through confrontation of five methods and eight adsorption isotherms.  
*International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 8198 – 8221
- **Article 2** : **Z. Bensouda**, R.A. Belkhmima, M. Driouch, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, A. Farah.  
Thymus Sahraouian essential oil used as novel eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl medium.  
*Portugaliae Electrochimica Acta 2018*, 36 (5), 339-364.
- **Article 3** : **Z. Bensouda**, E. Ellassiri, M. Galai, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, A. Farah.  
Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by Artemisia Abrotanum essential oil as an eco-friendly inhibitor.  
*J. Mater. Environ. Sci.*, 2018, Volume 9, Issue 6, Page 1851-1865
- **Article 4** : E. Ellassiri, **Z. Bensouda**, M. Driouch, M. Sfaira, T. Saffaj, Y. Abboud, M. Ebn Touhami.  
Quantum chemical and QSPR studies of bis-benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors by using electronic and lipophilic descriptors.  
*Desalination and Water Treatment 111(2018)208-225*.

### ***Communications orales dans des congrès internationaux avec comité de lecture***

1. **Z. Bensouda**, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, A. Farah.  
A green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium: case of Artemisia.  
1<sup>er</sup> congrès international des études sur l'eau et l'environnement (CI3E) à Al-Hoceima.  
Du 21/04/2016 au 22/04/2016.
2. **Z. Bensouda**, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, A. Farah.  
Inhibition de la corrosion d'un acier doux pour l'huile essentiel A dans un milieu HCl 1 M.  
2<sup>ème</sup> école de Corrosion : Etude Expérimentale et Approche Quantique. (C2EAQ2014) à Fès. Du 17/12/2014 au 19/12/2014.

## **Production scientifique**

### **Posters dans des congrès internationaux avec comité de lecture**

1. **Z. Bensouda**, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, A. Farah.  
Extraction, characterization and investigation of essential oil from orange zest as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution.  
*The 9<sup>th</sup> Trans Mediterranean Colloquium on Heterocyclic Chemistry (TRAMECH) 9 à Fès. Le 22-25 Novembre 2017.*
2. **Z. Bensouda**, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, A. Farah  
Artemisia derivate essential oil as green corrosion inhibitor for mild steel in molar hydrochloride medium.  
*1<sup>ère</sup> Edition du Forum des doctorants du pôle de recherche : Energie et développement durable, PRE2D a Fès. Le 29 Décembre 2015.*
3. **Z. Bensouda**, M. Galai, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, A. Farah.  
Zest orange oil as green corrosion for mild steel in molar hydrochloride medium.  
*Journées Scientifiques : Outils d'innovation pour la valorisation des systèmes hétérocycliques et des plantes médicinales et aromatiques à Fès. Du 05/06/2015 au 06/06/2015.*
4. **Z. Bensouda**, R.A. Belkhmima, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, A. Farah.  
A green corrosion inhibitor for mild steel in molar hydrochloric medium.  
*Journées Scientifiques : Outils d'innovation pour la valorisation des systèmes hétérocycliques et des plantes médicinales et aromatiques à Fès. Du 05/06/2015 au 06/06/2015.*
5. **Z. Bensouda**, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, A. Farah  
Inhibition de la corrosion d'un acier doux pour l'huile essentiel B dans un milieu HCl 1 M.  
*2<sup>ème</sup> école de Corrosion : Etude Expérimentale et Approche Quantique. (C2EAQ2014) à Fès. Du 17/12/2014 au 19/12/2014.*

## Résumé

Nombreuses sont les méthodes disponibles pour protéger les structures métalliques et réduire la vitesse de corrosion. L'utilisation des inhibiteurs constitue une des meilleures techniques qui garantit cette protection dans des milieux très corrosifs tel le milieu acide chlorhydrique molaire. Par ailleurs, les huiles essentielles sont devenues une source d'inhibiteurs écologiques qui assure une efficacité élevée à prix réduit. Ce type d'inhibiteurs est excepté de composés toxiques, de métaux lourds et de surcroît biodégradables. Dans ce travail de thèse, nous avons porté une étude sur l'inhibition de la corrosion des aciers doux en milieu acide HCl 1 M par trois huiles essentielles de *Mentha piperita*, *Thymus sahraouian* et *Armoise abrotanum*.

De prime abord, les huiles ont été caractérisées GC/MS. Ensuite, nous avons eu recours aux techniques électrochimiques stationnaire et transitoire, couplées à la méthode de perte de masse. En fait, il s'agit d'une succession de manipulation et d'analyses conventionnelles permettant de constater les effets de différents paramètres (concentration, température) à partir desquelles en découlent les grandeurs cinétique et thermodynamique. Nous avons pu mettre en exergue le potentiel inhibiteur des huiles essentielles utilisées. En effet, nous y sommes arrivés grâce à la confrontation des trois méthodes Stern, Stern & Geary et Tafel issues de la même technique stationnaire dont l'origine est étroitement liée aux différentes fenêtres du potentiel explorées. A cela s'ajoute la technique transitoire basée sur la SIE exploitée avec les représentations de Nyquist et de Bode.

Il a été constaté que les trois huiles essentielles agissent selon un mécanisme mixte avec une prédominance anodique. De plus, l'interface électrochimique a été modélisée moyennant un circuit électrique équivalent approprié avec une simulation et interprétation des paramètres qui en découlent. Nous tenons à préciser la tendance et la concordance des résultats à l'issue des mesures de perte de masse, des courbes de polarisation potentiodynamique (Tafel, Stern et Stern & Geary) et la technique SIE. En outre, nous avons remis en cause le modèle de l'isotherme de Langmuir en dépit d'un coefficient de détermination et une pente très proches de l'unité tout en faisant référence à d'autres isothermes qui s'écartent du caractère idéal et hypothétique. Il s'agit des modèles de Temkin, Frumkin, El-Awady, Flory-Huggins, Freundlich, Langmuir-Freundlich, et Dubinin-Radushkevich.

**Mots clés :** *Inhibiteur de corrosion, Acier doux, Huiles essentielles, Mentha piperita, Armoise abrotanum, Thymus sahraouian*

## **Abstract**

Many methods are available to protect metal structures and reduce the corrosion rate. The use of inhibitors is one of the best techniques that guarantees this protection in highly corrosive environments such as molar hydrochloric acid. Moreover, essential oils have become a source of ecological inhibitors that ensure high efficiency at reduced prices. This type of inhibitor is except for toxic compounds, heavy metals and biodegradable. In the same field, we have carried out a study on the inhibition of corrosion of mild steels in 1 M HCl acid medium using three essential oils *Mentha piperita*, *Thymus sahraouian* and *Armoise abrotanum*.

Initially, the essential oils were characterized by GC/MS. Then, we used stationary and transient electrochemical techniques, coupled with the mass loss method. In fact, it is a succession of conventional manipulation and analyses allowing the effects of different parameters (concentration, temperature) to be observed from which the kinetic and thermodynamic quantities are derived. Thus, we were able to highlight the inhibitory potential of the essential oils used. Indeed, we have achieved this thanks to the confrontation of the three methods Stern, Stern & Geary and Tafel resulting from the same stationary technique whose origin is closely linked to the different windows of potential explored. To this is added the transient technique based on the SIE exploited with the representations of Nyquist and Bode.

It was found that the three essential oils act according to a mixed mechanism with a predominant anodic behavior. In addition, the electrochemical interface was modelled using an appropriate equivalent electrical circuit with simulation and interpretation of the resulting parameters. It was find the trend and concordance of the results of the mass loss measurements, the potentiodynamic polarization curves (Tafel, Stern and Stern & Geary) and the EIS technique. Furthermore, we questioned the Langmuir isotherm model despite a determination coefficient along with a slope very close to unity while referring to other isotherms that deviate from the ideal and hypothetical character. These are the Temkin, Frumkin, El-Awady, Flory-Huggins, Freundlich, Langmuir-Freundlich, and Dubinin-Radushkevich models.

**Keywords:** *Corrosion inhibitor, Mild steel, Essential oil, Mentha piperita, Artemisia abrotanum, Thymus sahraouian.*

## Dédicace

*Je dédie sincèrement ce mémoire de doctorat à ma mère qui m'a donné beaucoup de soutien et d'encouragement, symbolise pour moi le sacrifice et la source d'où naît la lumière qui éclaire ma vie, et pour qui aucune dédicace, n'exprimera la profondeur de mon amour.*

*A mes sœurs Rajae, Amal, Asmae et mon frère Fouad, qui m'ont toujours aidé, soutenu et encouragé tout au long de mes études. Et à tous les membres de ma famille, je ne vous remercierai jamais assez.*

*A tous mes amis et collègues, à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et à l'élaboration de cette thèse.*

## **Remerciements**

C'est avec un grand respect et immense gratitude que je transmets mes vifs remerciements à tous ceux qui m'ont aidé à avoir l'opportunité de réaliser ma thèse dans de si bonnes conditions.

Je veux tout d'abord remercier particulièrement Mon Directeur de thèse, Monsieur **Mouhcine SFAIRA** (Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah) d'avoir accepté de m'encadrer et de m'avoir donné la chance de bénéficier de ses connaissances scientifiques et de ses conseils. Je lui adresse également mes remerciements distingués de m'avoir consacré de son temps précieux, pour ses critiques constructives, son enthousiasme et ses qualités personnelles et professionnelles. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

À mon co-directeur de thèse, Monsieur **Abdellah FARAH**, Professeur à la Faculté des Sciences et Technique de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Son intérêt, sa curiosité, sa rigueur, sa compétence ainsi que sa disponibilité ont été des éléments indispensables pour la réalisation de ce travail.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent à l'ensemble du jury présent lors de la soutenance de thèse, pour avoir jugé mon travail et pour l'intérêt qu'ils y ont porté. Je tiens à grandement remercier Monsieur **Mohammed LACHKAR** (Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah), d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury de thèse en qualité de Président. Je le remercie également pour sa disponibilité et pour le temps qu'il a consacré pour cette thèse.

J'exprime ma gratitude à Madame **Laila BENALLAL** (Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques – Tanger) d'être déplacée afin de participer à mon jury de thèse en tant que rapporteur. Je suis très heureux de sa présence.

Je tiens à remercier Monsieur **Mohammed EBN TOUHAMI** (Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Ibn Tofaïl et Directeur du Centre d'Analyses, d'Expertise, de Transfert de technologies et d'Incubateur à l'Université Ibn Tofaïl – Kénitra) de m'avoir accueilli avec un très grand enthousiasme au sein de son Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et Environnement : Modélisation et Application et d'avoir accepté de lire et rapporter cette thèse. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur **Mustapha TALEB** (Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah) trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a bien voulu apporter à ce travail en acceptant de participer à ce jury en tant que rapporteur.

## **Remerciements**

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance à Madame **Fatima MAHJOUBI**, et à Messieurs **Adil TOUIMI BENJELLOUN** et **Mohammed BENZAKOUR** (Professeurs à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah) d'avoir accepté d'examiner ce travail de recherche et de faire partie des membres de mon jury de thèse. C'est un réel plaisir et immense honneur de présenter ce travail devant vous.

Mes remerciements vont à mes amis et collègues des laboratoires (LIMME, LIMEMA et LIEME), de leur encouragement et de leur soutien dans les moments difficiles durant toutes les années de cette thèse. Je remercie aussi tous les proches qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



## **Liste des symboles et des abréviations**

$b_c$  : Constante de Tafel cathodique.

$C_{dc}$  : Capacité de la double couche.

$R$  : Constante des gaz parfaits.

$I_C$  : Courant de charge de la double couche.

$I_{prot}$  : Courant de protection.

$I_F$  : Courant faradique.

$i_{prot}$  : Densité de courant de protection.

$i$  : Densité de courant.

$i_{corr}$  : Densité du courant de corrosion.

$i^0$  : Densité de courant d'échange.

$X_H$  : Distance de l'interface.

$DCE$  : Double couche électrochimique.

$E\%$  : Efficacité d'inhibition.

$Z(\omega)$  : Impédance électrochimique.

$b_a$  : Constante de Tafel anodique.

$I^*$  : Courant corrigé.

$I_L$  : Courant limite.

$F$  : Le nombre de Faraday.

$I_L$  : Constante limite de diffusion.

$W$  : Impédance de diffusion ou de Warburg.

$l_D$  : Longueur de Debye.

$n$  : Nombre d'électrons mise en jeu.

$\beta_a$  : Pente de Tafel anodiques

$\beta_c$  : Pente de Tafel cathodique.

$E$  : Potentiel appliqué au système.

$E_{corr}$  : Potentiel de corrosion.

$E_{piq}$  : Potentiel de piqûration.

## **Liste des symboles et des abréviations**

$E_{Flad}$  : Potentiel de Flade.

$E_{transp}$  : Potentiel de transpassivation.

$E_{prot}$  : Potentiel de protection.

$E_{pass}$  : Potentiel de passivation.

$E_0$  : Potentiel standard.

$P$  : Pression.

$R_t$  : Résistance de transfert de charge.

$R_s$  : Résistance de solution.

$S$  : Surface à protéger.

$\Delta E$  : Surtension appliquée à l'électrode.

$T$  : Température.

$i_c$  : Densité du courant partiel cathodique.

AFNOR : Association Française de normalisation.

ASM: *American society of metals.*

ASTM: *American society for testing materials.*

CEBELCOR: *Belgium centre for corrosion study.*

CEE : Circuit électrique équivalent.

CEFRACOR : Centre Français de l'Anticorrosion.

CITCE : Comité international de thermodynamique et cinétique électrochimique.

COMACAC : Confédération Marocaine pour la certification en anticorrosion.

CPE : Élément de phase constante.

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

GC/MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

CITT : Cité d'Innovation et Transfert Technologique.

ECS : Electrode au calomel saturée.

EDX : Energie dispersive X-ray.

$\Delta G$  : Enthalpie libre.

DIF : Détecteur à Ionisation de Flamme.

IC : Ionisation chimique.

LNPMA : L'Agence Nationale des Plantes Médicinales et Aromatiques Taounat.

FTIR : Spectroscopie infrarouge avec transformée de Fourier.

## **Liste des symboles et des abréviations**

ISE: *International society of electrochemistry.*

ISO: *International standard for Organization.*

MEB : Microscopie électronique à balayage.

PIB : Produit intérieur brut.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

SM : Spectrométrie de masse.

## Liste des Figures

**Figure I.1.** : Différents types de couches de corrosion.

**Figure I.2.** : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion chimique d'un collecteur d'échappement.

**Figure I.3.** : Exemples de bactéries responsables de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.

**Figure I.4.** : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.

**Figure I.5.** : Corrosion uniforme : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.

**Figure I.6.** : Corrosion bimétallique résultant d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

**Figure I.7.** : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

**Figure I.8.** : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

**Figure I.9.** : Corrosion par piqûre de l'aluminium.

**Figure I.10.** : Aspect et mécanisme de la corrosion-cavitation.

**Figure I.11.** : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

**Figure I.12.** : Exemple de la corrosion frottement.

**Figure I.13.** : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique.

**Figure I.14.** : Corrosion sous contrainte d'un alliage cuivreux.

**Figure I.15.** : Contrainte appliquée en fonction du nombre de cycles.

**Figure I.16.** : Exemples de corrosion filiforme.

**Figure I.17.** : Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau.

**Figure I.18.** : Le modèle de Helmholtz.

**Figure I.19.** : Le modèle de Gouy-Chapman.

**Figure I.20.** : Le modèle de Stern.

**Figure I.21.** : Prévention par la forme du récipient.

**Figure I.22.** : Prévention par la forme du conduit d'eau.

**Figure I.23.** : Principe de la protection cathodique.

**Figure I.24.** : Exemple de protection cathodique.

**Figure I.25.** : Principe de la protection anodique d'un métal passivable.

**Figure I.26.** : Classification des inhibiteurs de corrosion.

**Figure I.27.** : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique anodique ou mixte.

**Figure I.28.** : Modes d'obtention des huiles essentielles.

## Liste des Figures

**Figure I.29.** : Montage d'hydrodistillation.

**Figure I.30.** : Principe de fonctionnement d'un CPG/SM.

**Figure II.1.** : Dispositif électrochimique. Potentiostat PGZ 100.

**Figure II.2.** : Suivi du potentiel en circuit ouvert.

**Figure II.3.** : Représentation schématique d'une courbe densité de courant- potentiel et des droites de Tafel.

**Figure II.4.** : Principe d'obtention des courbes de Stern et comparaison des résultats expérimentaux des courbes intensité potentiel avec les résultats de la régression non linéaire selon l'équation de Stern.

**Figure II.5.** : Représentation de Stern & Geary pour une valeur de surtension de 20 mV autour du  $E_{eq}$ .

**Figure II.6.** : Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle de diffusion pure.

**Figure II.7.** : Principe d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation Sinusoïdale.

**Figure II.8.** : Représentation de Nyquist d'un diagramme d'impédance électrochimique.

**Figure II.9.** : Représentation de Bode d'un diagramme d'impédance électrochimique.

**Figure II.10.** : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charges et circuit électrique équivalent correspondant.

**Figure II.11.** : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent correspondant.

**Figure II.12.** : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent correspondant.

**Figure I.13.** : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent correspondant.

**Figure I.14.** : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent correspondant.

**Figure II.15.** : Photographie du microscope électronique à balayage Quanta 200.

**Figure II.16.** : Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.

**Figure II.17.** : GC-MS utilisée pour l'analyse.

**Figure III.1.:** CG-MS MPEO Spectre.

## Liste des Figures

**Figure III.2.:** Chemical structures of the major components of MPEO.

**Figure III. 3.:** Corrosion rate and inhibiting efficiency of mild steel exposed for 6 h in 1M HCl at different concentrations of MPEO at 308 K.

**Figure III.4.:** SEM micrographs of the mild steel surface: (a) Metallic surface after being polished, (b) Metallic surface after 24h immersion in 1 M HCl and (c) Metallic surface after 24 h immersion in 1 M HCl with 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO.

**Figure III.5.:** Polarization curves of mild steel in 1 M HCl at different concentrations of MPEO at 308 K.

**Figure III.6.:** Comparison of experimental (scatter) and fitting (line) data using a nonlinear fitting with Stern Equation for mild steel electrode at different concentrations of MPEO.

**Figure III.7.:** Z', -Z'' (a) log(f), log (|Z|) (b) and log (f), Phase (c) diagrams of mild steel in 1M HCl at different concentrations of MPEO at 308 K. The insert is the one in uninhibited medium.

**Figure III.8.:** The equivalent circuit used for fitting the impedance spectra.

**Figure III.9.:** Comparison of the inhibition efficiency  $\eta$  % values obtained by weight loss, potentiodynamic polarisation (Tafel, Stern & Geary and Stern) and EIS methods.

**Figure III.10.:** Arrhenius plots of mild steel in 1 M HCl with and without 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO.

**Figure III.11. :** Variation of  $\ln(W_{corr}/T)$  vs.  $1/T$  in 1 M HCl with and without 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO.

**Figure III.12.:** Plots of different adsorption isotherm models of MPEO onto mild steel surface at 308 K.

**Figure IV.1.:** Spectre of gas chromatography and gas chromatography - mass spectrometry of TSEO.

**Figure IV.2.:** Chemical structures of the major molecules in TSEO.

**Figure IV.3.:** Corrosion rate and inhibiting efficiency of mild steel exposed for 6 h in 1 M HCl at different concentrations of TSEO at 293 K.

**Figure IV.4.:** Polarization curves of mild steel in 1 M HCl at different concentrations of TSEO at 293 K.

**Figure IV.5.:** Comparison of experimental (scatter) and fitting (line) data using a nonlinear fitting with Stern Equation for mild steel electrode at various concentrations of TSEO at 293 K.

**Figure IV.6.:** (a) Nyquist (Z', -Z'') and (b) Bode (log f, log |Z|) and (log f, phase) diagrams of mild steel in 1 M HCl at different concentrations of TSEO at 293 K.

**Figure IV.7.:** The equivalent circuit preconized for the fitted impedance spectra.

## Liste des Figures

**Figure IV.8. :** Comparison of the inhibition efficiency  $\eta$  % values obtained by weight loss, Tafel, Stern, Stern & Geary, EIS methods.

**Figure IV.9.:** Evolution of the corrosion rate and inhibiting efficiency for mild steel in 1 M HCl, with and without 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO at different temperatures.

**Figure IV.10.:** Arrhenius equation, (a) the linearized form and (b) the transition state, of mild steel in 1 M HCl with and without 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO.

**Figure IV.11.:** Plots of the Langmuir adsorption isotherm model of TSEO onto the mild steel surface at 293K obtained at the five undertaken methods.

**Figure IV.12.:** SEM micrographs of the mild steel surface: (a) mild steel surface after being polished, (b) mild steel surface after 24 h immersion in 1 M HCl and (c) mild steel surface after 24 h immersion in 1 M HCl with 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO.

**Figure IV.13.:** EDX spectra of mild steel surface: (a) before immersion in 1 M HCl, (b) after 24 h of immersion in 1 M HCl and (c) after 24 h of immersion in 1 M HCl + 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO.

**Figure V.1.:** Gas chromatography and gas chromatography - mass spectrometry AAEO spectre.

**Figure V.2.:** Chemical structures of the major compounds of AAEO.

**Figure V.3.:** Relationship between corrosion rate  $W_{corr}$  and inhibiting efficiency  $\eta_{WL}$  of electrode exposed for 6 h in 1 M HCl at different concentrations of AAEO and at 303 K.

**Figure V.4.:** SEM images of the electrode surface: (a) electrode surface non - treated (after being polished only), (b) electrode surface for 24 h immersion in 1 M HCl and (c) electrode surface for 24 h immersion in 1 M HCl + 2 g L<sup>-1</sup> of AAEO.

**Figure V.5.:** PP curves of mild steel in the corrosive solution (1M HCl) containing various concentrations of AAEO.

**Figure V.6.:** Complex plane impedance diagrams (Nyquist) of a mild steel in 1 M HCl containing different concentrations of AAEO.

**Figure V.7.:** The equivalent circuits utilized for the fitted EIS spectra.

**Figure V.8.:** Bode plots for electrode in aggressive solution (1M HCl) containing various concentrations of AAEO at 303 K.

**Figure V.9.:** Comparison of  $\eta$  % for 1 M HCl solution with various concentrations of essential oil achieved by four various techniques at 303 K.

**Figure V.10.:** Transition state plots of metal in aggressive solution (1 M HCl) in absence and presence 2 g L<sup>-1</sup> of AAEO.

**Figure V.11.:** Modified Arrhenius plots  $\ln(W_{corr}/T)$  vs.  $1/T$  in 1 M HCl in absence and presence 2 g L<sup>-1</sup> of AAEO.

## **Liste des Figures**

**Figure V.12.:** *Langmuir isotherm model of essential oil onto the mild steel at 303K obtained from four undertaken methods.*



## Liste des Tableaux

**Tableau I.1.** : Nombres des publications concernant la science de corrosion.

**Tableau I.2.** : Début de certains journaux concernant la science de corrosion.

**Tableau I.3.** : Organisations de la science de corrosion et date de création.

**Tableau I.4.** : Enthalpies libres standard de formation ( $\Delta G_f^0$ ) de quelques oxydes et sulfures à 20 °C.

**Tableau I.5.** : Facteurs influençant la corrosion.

**Tableau I.6.** : Résistance intrinsèque à la corrosion de quelques métaux purs dans les différents milieux.

**Tableau II.1.** : Nomenclature des aciers utilisés et domaines d'application.

**Tableau II.2.** : Composition massique des deux types d'aciers utilisés.

**Table III.1.** : Chemical composition of MPEO.

**Table III.2.** : Electrochemical data evaluated from Tafel and Stern & Geary methods for mild steel in 1 M HCl without and with MPEO at 308 K.

**Table III.3.** : Electrochemical data evaluated from Stern method for mild steel in 1 M HCl solution at different concentrations of MPEO at 308 K.

**Table III.4.** : EIS data of mild steel in 1M HCl containing different concentrations of MPEO at 308 K.

**Table III.5.** : Gravimetric results of the mild steel corrosion with and without addition of 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO studied at different temperatures and after 2 h of immersion period.

**Table III.6.** : The values of activation parameters  $F$ ,  $E_a$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  for mild steel in 1 M HCl in the absence and presence of 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO.

**Table III.7.** : The different linearized isotherm models undertaken in the present study.

**Table III.8.** : Parameters values issued from linearized various adsorption isotherm models for the adsorption of MPEO onto the mild steel surface in 1M HCl at 308 K.

**Table IV.1.** : Chemical composition of TSEO.

**Table IV.2.** : Electrochemical data evaluated from the cathodic current-voltage characteristic for the system mild steel / 1 M HCl without and with TSEO at 293 K.

**Table IV.3.** : Stern data obtained from the polarization curves of mild steel in 1 M HCl solution at different concentrations of TSEO.

**Table IV.4.** : EIS data of mild steel in 1 M HCl containing different concentrations of TSEO at 293 K.

## Liste des Tableaux

**Table IV.5.:** *Percentage of corrosion inhibition for some essential oils obtained from Thymus derivatives in acidic media on different matrix.*

**Table IV.6. :** *The values of activation parameters  $F$ ,  $E_a$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  for mild steel in 1 M HCl in the absence and presence of 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO.*

**Table IV.7.:** *Parameter values issued from the Langmuir adsorption isotherm model for the adsorption of TSEO onto the mild steel surface in 1 M HCl at 293 K.*

**Table IV.8.:** *Percentage atomic contents of elements obtained from EDX spectra.*

**Table V.1.:** *Composition of AAEO.*

**Table V.2.:** *Electrochemical data evaluated from Tafel and LPR methods for metal in 1 M HCl with and without AAEO at 303 K.*

**Table V.3.:** *EIS parameters of electrode in corrosive solution (1 M HCl) containing different concentrations of AAEO at 303 K.*

**Table V.4.:** *Weight- loss data of the metal corrosion in absence and presence of 2 g L<sup>-1</sup> of essential oil study at various temperatures after 2 h of immersion period.*

**Table V.5.:** *Activation parameters  $P$ ,  $E_a$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  for mild steel in aggressive solution 1 M HCl with and without 2 g L<sup>-1</sup> of AAEO.*

## **Table des matières**

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	- 1 -
<b>CHAPITRE I</b> .....	- 11 -
I.1. INTRODUCTION .....	- 12 -
I.2. DEVELOPPEMENT DE LA SCIENCE DE LA CORROSION .....	- 12 -
I.3. CLASSIFICATION DE LA CORROSION .....	- 14 -
I.3.1. Corrosion chimique.....	- 14 -
I.3.2. Corrosion bactérienne .....	- 15 -
I.3.3. Corrosion-érosion .....	- 16 -
I.3.4. Corrosion électrochimique.....	- 16 -
1.4. MORPHOLOGIE DE LA CORROSION .....	- 17 -
I.4.1. Corrosion uniforme .....	- 17 -
I.4.2. Corrosion localisée.....	- 17 -
I.4.2.1. Corrosion bimétallique .....	- 17 -
I.4.2.2. Corrosion caverneuse .....	- 18 -
I.4.2.3. Corrosion intergranulaire .....	- 18 -
I.4.2.4. Corrosion par piqûres .....	- 19 -
I.4.2.5. Corrosion-cavitation.....	- 19 -
I.4.2.6. Corrosion sélective .....	- 20 -
I.4.2.7. Corrosion frottement .....	- 20 -
I.4.2.8. Fragilisation par l'hydrogène .....	- 21 -
I.4.2.9. Corrosion sous contrainte mécanique .....	- 21 -
I.4.2.10. Corrosion fatigue.....	- 22 -
I.4.2.11. Corrosion filiforme.....	- 22 -
I.5. FACTEURS INFLUENÇANT LA CORROSION .....	- 23 -
I.6. ASPECT ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION.....	- 23 -
I.6.1. Nature électrochimique de la corrosion .....	- 23 -
I.6.2. Diagrammes de Pourbaix .....	- 24 -
I.6.3. Double couche électrique.....	- 25 -
I.6.3.1. Modélisation de la double couche électrochimique .....	- 26 -
I.6.3.1.1. Modèle de Helmholtz .....	- 26 -
I.6.3.1.2. Modèle diffuse de Gouy-Chapman.....	- 27 -
I.6.3.1.3. Modèle de Stern.....	- 27 -
1.7. LA LUTTE CONTRE LA CORROSION .....	- 28 -
I.7.1. Prévention par une forme adaptée des pièces .....	- 28 -

## **Table des matières**

I.7.2. Prévention par un choix judicieux du matériau .....	- 29 -
I.7.3. Protection par revêtements.....	- 30 -
I.7.3.1. Revêtements organiques.....	- 30 -
I.7.3.2. Revêtements métalliques.....	- 30 -
I.7.3.2.1. Les revêtements cathodiques .....	- 31 -
I.7.3.2.2. Les revêtements anodiques .....	- 31 -
I.7.3.3. Protections électrochimiques.....	- 31 -
I.7.3.3.1. Protection cathodique .....	- 31 -
I.7.3.3.2. Protection anodique .....	- 34 -
I.7.4. Protection par les inhibiteurs .....	- 34 -
I.7.4.1. Classification des inhibiteurs .....	- 35 -
I.7.4.1.1. Par domaine d'application.....	- 36 -
I.7.4.1.2. Par réaction électrochimique partielle .....	- 36 -
I.7.4.1.3. Par mécanisme réactionnel .....	- 37 -
I.7.4.1.4. Par la nature des molécules de l'inhibiteur.....	- 38 -
I.7.5. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles .....	- 39 -
I.8. HUILES ESSENTIELLES : GENERALITE, EXTRACTION ET ANALYSES .	- 40 -
I.8.1. Historique.....	- 40 -
I.8.2. Définition et caractéristiques .....	- 41 -
I.8.3. Composition chimique d'une huile essentielle .....	- 42 -
I.8.4. Facteurs de variabilité d'une huile essentielle .....	- 43 -
I.8.5. Huiles essentielles dans la plante : localisation, rôles et actions .....	- 44 -
I.8.5.1. Action antibactérienne.....	- 44 -
I.8.5.2. Action antifongique.....	- 45 -
I.8.5.3. Action antivirale .....	- 45 -
I.8.5.4. Action antiparasitaire .....	- 45 -
I.8.5.4.1. Les parasites internes.....	- 45 -
I.8.5.4.2. Les parasites externes .....	- 46 -
I.8.5.5. Action immunostimulante .....	- 46 -
I.8.5.6. Action anti-inflammatoire .....	- 46 -
I.8.5.7. Action antalgique et antispasmodique.....	- 47 -
I.8.5.8. Action bronchodilatatrice, expectorante mucolytique .....	- 47 -
I.8.5.9. Action Antiseptiques .....	- 48 -
I.8.6. Huiles essentielles : toxicité et effets indésirables .....	- 48 -

## **Table des matières**

I.8.7. Méthodes d'obtention des huiles essentielles .....	- 49 -
I.8.7.1. Hydrodistillation.....	- 49 -
I.8.7.2. Entraînement à la vapeur d'eau.....	- 50 -
I.8.7.3. Distillation par les solvants organiques.....	- 50 -
1.8.7.3.1. Forane 113 .....	- 51 -
I.8.7.3.2. Solvants issus du pétrole.....	- 51 -
I.8.7.3.3. Dioxyde de carbone CO <sub>2</sub> .....	- 51 -
I.8.7.4. Distillation assistée par micro-ondes.....	- 51 -
I.8.7.4.1. Extraction par micro-ondes .....	- 51 -
I.8.7.5. Enfleurage .....	- 51 -
I.8.7.6. Expression .....	- 52 -
I.8.7.7. Incision .....	- 52 -
I.8.8. Principaux domaines d'application.....	- 52 -
I.8.8.1. Pharmacie .....	- 52 -
I.8.8.2. Aromathérapie .....	- 52 -
I.8.8.3. Agro-alimentaire .....	- 53 -
I.8.8.4. Parfumerie et cosmétologie .....	- 53 -
I.8.9. Identification des constituants dans les huiles essentielles .....	- 53 -
I.8.9.1. Techniques d'analyse d'une huile essentielle .....	- 54 -
I.8.9.1.1. Chromatographie en phase gazeuse (GC).....	- 54 -
I.8.10. Les inhibiteurs naturels de corrosion à travers l'histoire contemporaine .....	- 56 -
I.9. CONCLUSION .....	- 61 -
I.10. RÉFÉRENCES .....	- 63 -
<b>CHAPITRE II.....</b>	<b>- 75 -</b>
II.1. INTRODUCTION.....	- 76 -
II.2. MATERIAU D'ETUDE .....	- 76 -
II.3. METHODE D'OBTENTION DES HUILES ESSENTIELLES .....	- 77 -
II.3.1. Echantillonnage et période de récolte.....	- 77 -
II.3.2. Le stockage des plantes .....	- 78 -
II.3.3. Principe de l'hydrodistillation .....	- 78 -
II.3.4. Description de la technique d'hydrodistillation utilisé.....	- 78 -
II.3.5. Détermination des rendements des huiles essentielles .....	- 78 -
II.4. METHODE D'ETUDE EXPERIMENTALE .....	- 79 -
II.4.1. Méthode gravimétrique.....	- 79 -

## **Table des matières**

II.4.2. Méthode électrochimique .....	- 80 -
II.4.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps.....	- 81 -
II.4.2.2. Technique électrochimique stationnaire .....	- 82 -
II.4.2.2.1. Principe.....	- 82 -
II.4.2.2.2. Cinétique d'activation pure .....	- 83 -
II.4.2.2.4. Cinétique de diffusion pure .....	- 87 -
II.4.2.2.5. Cinétique mixte .....	- 88 -
II.4.2.2.6. Avantages et inconvénients de la méthode de polarisation potentiodynamique.....	- 88 -
II.4.2.3. Technique transitoire : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) .....	- 89 -
II.4.2.3.1. Principe.....	- 89 -
II.4.2.3.2. Interprétation des diagrammes de Nyquist.....	- 92 -
II.4.2.3.3. Transfert de charges .....	- 92 -
II.4.2.3.4. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie .....	- 93 -
II.4.2.3.5. Electrode poreuse .....	- 94 -
II.4.2.3.6. Etape d'adsorption .....	- 95 -
II.4.2.3.7. Hétérogénéités de surface.....	- 95 -
II.4.3. Méthodes d'analyse .....	- 96 -
II.4.3.1 Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....	- 96 -
II.4.3.2. Analyse des huiles essentielles par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).....	- 98 -
II.5. CONCLUSION .....	- 100 -
II.5. RÉFÉRENCES .....	- 101 -
<b>CHAPITRE III</b> .....	- 104 -
Insights into a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl through confrontation of five methods and eight adsorption isotherms .....	- 105 -
III.1. INTRODUCTION .....	- 106 -
III.2. EXPERIMENTAL .....	- 107 -
III.2.1. Plant material.....	- 107 -
III.2.2. Preparation .....	- 107 -
III.2.3. Gravimetric, potentiodynamic polarization and EIS measurements .....	- 107 -
III.2.4. Surface analysis.....	- 108 -
III.3. RESULTS AND DISCUSSION .....	- 108 -

## **Table des matières**

III.3.1. Characterization and chemical composition of MPEO .....	- 108 -
III.3.2. Gravimetric and SEM studies.....	- 110 -
III.3.3. Potentiodynamic polarization study .....	- 112 -
III.3.4. EIS measurements .....	- 118 -
III.3.5. Comparison of the overall results.....	- 123 -
III.3.6. Effect of temperature.....	- 124 -
III.3.7. Adsorption isotherm .....	- 127 -
III.4. CONCLUSION .....	- 134 -
III.5. RÉFÉRENCES .....	- 136 -
<b>CHAPITRE IV</b> .....	- 143 -
Thymus Sahraouian essential oil as Eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in molar hydrochloric acid solution .....	- 144 -
IV.1. INTRODUCTION .....	- 145 -
IV.2. EXPERIMENTAL PROCEDURE .....	- 146 -
IV.2.1 Plant material and its extraction .....	- 146 -
IV.2.2. Coupons preparation .....	- 147 -
IV.2.3. Test solutions .....	- 147 -
IV.2.4. Gravimetric and electrochemical measurements .....	- 147 -
IV.2.5. Morphological investigation .....	- 148 -
IV.3. RESULTS AND DISCUSSION .....	- 148 -
IV.3.1. Characterization and chemical composition of TSEO .....	- 148 -
IV.3.2. Gravimetric study.....	- 150 -
IV.3.3. Electrochemical measurements .....	- 152 -
IV.3.3.1. Potentiodynamic polarization study .....	- 152 -
IV.3.3.2. EIS measurements .....	- 156 -
IV.3.4. Comparison of the performance of some Thymus derivatives .....	- 160 -
IV.3.5. Comparison of the overall results issued from different methods .....	- 163 -
IV.3.6. Effect of temperature.....	- 163 -
IV.3.7. Adsorption isotherm.....	- 166 -
IV.3.8. SEM and EDX results .....	- 168 -
IV.4. CONCLUSION.....	- 170 -
IV.5. RÉFÉRENCES .....	- 171 -
<b>CHAPITRE V</b> .....	- 178 -

## **Table des matières**

Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by Artemisia Abrotanum essential oil as an eco-friendly inhibitor.....	- 179 -
V.1. INTRODUCTION .....	- 180 -
V.2. MATERIALS AND METHODS .....	- 181 -
V.2.1. Material and specimen's preparation .....	- 181 -
V.2.2. Inhibitor .....	- 181 -
V.2.3. Medium .....	- 181 -
V.2.4. Gravimetric method.....	- 182 -
V.2.5. Morphological investigation.....	- 182 -
V.2.6. Electrochemical techniques .....	- 182 -
V.3. RESULTS AND DISCUSSION .....	- 183 -
V.3.1. Essential oil composition.....	- 183 -
V.3.2. Gravimetric and SEM study .....	- 185 -
V.3.3. Potentiodynamic polarization study .....	- 188 -
V.3.4. EIS study .....	- 190 -
V.3.5. Comparison of the overall results.....	- 194 -
V.3.6. Effect of temperature.....	- 194 -
V.3.7. Adsorption isotherm .....	- 197 -
V.4. CONCLUSION .....	- 199 -
V.5. RÉFÉRENCES.....	- 200 -
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>- 205 -</b>



# **INTRODUCTION GENERALE**

## ***Introduction générale***

La corrosion des matériaux métalliques est un phénomène naturel qui existe depuis que l'homme a réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état natif dans la nature. La corrosion est de plus en plus perçue comme une préoccupation commune et permanente dans plusieurs domaines industriels dans les pays industrialisés aussi bien qu'au Maroc. C'est donc une problématique industrielle redoutable qui cause la détérioration des équipements et des installations métalliques et non métallique.

La gravité du phénomène n'est plus à démontrer. Effectivement, les pertes engendrées, chaque année, par la corrosion sont évaluées, de par le monde, à des centaines de milliards d'euros [1]. En général, les experts estiment le coût de la corrosion de 3 à 5 % du PIB (Produit Intérieur Brut), selon les pays. En effet, pour l'économie marocaine, une étude réalisée par la Confédération Marocaine pour la Certification en Anticorrosion (COMACAC) estime la charge de la lutte contre la corrosion à 5 % du PIB national [2]. En France, le Centre Français de l'Anticorrosion (CEFRACOR) évalue les pertes économiques générées par la corrosion à 28 milliards d'euros chaque année [3]. Aux États-Unis, le coût en 2002 de la corrosion a été évalué à 276 milliards de dollars qui représente environ 3.1 % du PIB américain [4]. Ces pertes économiques sont provoquées par les interruptions de production, réparations et accidents. Pour l'industrie du transport américaine, les coûts annuels liés à la corrosion sont estimés à 29.7 milliards de dollars. Les études démontrent que 79 % des pannes des véhicules à moteur sont attribuées à la corrosion. Un chiffre qui va augmenter d'autant plus, que le phénomène n'épargne aucun secteur de l'économie : le transport, l'industrie chimique, l'agroalimentaire, le bâtiment, et l'énergie [1]. Par conséquent, la corrosion métallique ne se limite pas à des coûts économiques, mais impacte également l'environnement (utilisation de peintures, qui à présent, réduites par les nouvelles normes, pollution des ports par les biocides), la santé (corrosion des alliages dentaires et des implants métalliques dans le corps), la sécurité (rupture de structures, pannes de véhicules, contamination des canettes de produits alimentaires), etc. Ces effets énormes de la corrosion incitent les chercheurs à étudier et développer davantage des méthodes et des techniques de protection des métaux contre la corrosion.

Il est bien connu que l'acier doux comme la plupart des métaux est susceptible d'être détruit par la corrosion, c'est-à-dire par réactions chimique, électrochimique ou biologique avec le milieu environnant. C'est pourquoi les chercheurs se sont, depuis longtemps, intéressés à l'étude de la corrosion de l'acier doux dans divers milieux corrosifs. En particulier, le milieu acide a fait l'objet d'un grand nombre d'études parmi lesquelles on distingue, à l'échelle nationale, les travaux de notre laboratoire [5–21] ainsi que ceux d'autres éminents chercheurs marocains [22–38] qui ont étudié la corrosion du fer et de l'acier doux en milieux acides.

## ***Introduction générale***

L'acide chlorhydrique est parmi les produits les plus largement utilisés dans le secteur industriel. En effet, cet acide cause la dégradation des matériaux métalliques, soit par des réactions électrochimiques ou chimiques. Actuellement, il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les matériaux métalliques de la corrosion dans ce milieu, comme l'utilisation d'un revêtement métallique, la protection anodique, la protection cathodique, la galvanisation, utilisation des inhibiteurs de corrosion, etc.

Cette dernière présente la particularité d'ajouter au milieu corrosif des substances chimiques en faibles quantités. La majorité des inhibiteurs commerciaux sont des composés synthétiques ou inorganiques qui présentent une très bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres vivants et l'environnement [28]. En effet, la toxicité de ces composés peut se manifester soit lors de la synthèse des molécules, soit lors de leur applications [39]. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents aux systèmes d'organes tels que le foie ou les reins, ou de perturber le système enzymatique dans le corps [40]. De plus, ces composés toxiques peuvent être classés comme : irritants, asphyxiants, anesthésiques, poisons systémiques, sensibilisants, cancérogènes, mutagènes, tératogènes [41].

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets liquides industriels étant de plus en plus strictes en termes d'écologie. C'est ainsi que, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion biodégradables et éco-compatibles devient, de nos jours, un enjeu important.

Depuis quelques années, les recherches sur les inhibiteurs de corrosion se multiplient et ce pour plusieurs raisons : des contraintes écologiques, qui obligent à chercher de nouvelles formulations "écologique" pouvant se substituer à des composés toxiques, et déjà ou en voie d'être interdits par la législation actuelle (Marocaines ou européenne), comme les formulations à base de Cr (VI), de composés organiques. Pour cela, on devient persuadé de la nécessité de proposer sur le marché des inhibiteurs écologiques, biodégradables et hydrosolubles. En effet, les essais réalisés sur l'étude des propriétés inhibitrices des produits naturels d'origine végétale tel que les huiles essentielles et les extraits de plantes ont donné jusque-là des résultats prometteurs. Ceci a fait l'objet d'un nombre considérable d'études [12,23,28,32,36,42-54].

A cette fin, nous nous sommes orientés vers les huiles essentielles obtenues à partir des plantes médicinales. En fait, les huiles essentielles sont faciles à obtenir, et peuvent être préparées à partir de matière à coût acceptable. En outre, l'huile essentielle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les alcools, les phénols, les cétones, les hydrocarbures, les aldéhydes, etc. [40]. De ce fait, l'inhibition de la corrosion peut être éventuellement améliorée par un effet de synergie.

## **Introduction générale**

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement inhibiteur de la corrosion de deux types d'aciers doux dans le milieu acide chlorhydrique molaire moyennant trois huiles essentielles à savoir, *Mentha piperita*, *Thymus sahraouian* et *Armoise abrotanum*, ainsi que le mécanisme d'action de ces huiles essentielles à la surface métallique de l'acier. La structure de cette thèse traduit la démarche suivante :

Le premier chapitre de la thèse est composé de deux parties bibliographiques :

La première partie présente des généralités sur le processus de corrosion, suivie des méthodes de lutte contre la corrosion. La seconde partie constitue un aperçu général sur les huiles essentielles et leurs utilisations thérapeutiques, ainsi que les différentes méthodes d'extraction des huiles essentielles et les méthodes d'analyse utilisées pour les identifications qualitative et quantitative. Ensuite, nous présenterons les principaux travaux antérieurs réalisés sur les extraits et les huiles essentielles en tant qu'inhibiteurs de la corrosion.

Le deuxième chapitre rappelle les matériaux d'étude, la solution électrolytique et toute la partie d'appareillage utilisées dans l'investigation de l'inhibition de la corrosion. Ce chapitre décrit les méthodes électrochimiques stationnaire et transitoire employées pour l'étude du comportement inhibiteur des huiles essentielles, mais aussi la méthode de caractérisation et les techniques d'analyse de surface mises en œuvre.

Les chapitres III, IV et V reflètent respectivement les travaux réalisés par l'utilisation des huiles essentielles de *Mentha Piperita*, *Thymus Sahraouian* et *Armoise Abrotanum*, en tant qu'inhibiteurs contre la corrosion de deux aciers doux dans le milieu HCl 1 M. Afin de mener à bien ces travaux de recherche, nous avons eu recours, au premier abord, à la technique rudimentaire de perte de masse suivie de la technique électrochimique stationnaire où nous avons eu l'opportunité de confronter les trois méthodes qui en découlent et enfin la technique électrochimique transitoire avec modélisation de l'interface et simulation des paramètres. En outre, nous avons approfondi l'investigation de la recherche des paramètres thermodynamiques d'adsorption par le bien de l'étude comparative de différentes isothermes d'adsorption.

Une conclusion générale et des perspectives couronnent les travaux reportés dans ce manuscrit.

## **Références / Introduction générale**

- [1] G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, J.H. Payer, Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, *Nace Int. FHWA-RD-01* (2002) 10.
- [2] Expertise en corrosion: le livre multimedia de la corrosion, (n.d.). [http://www.cdcorrosion.com/corrosion\\_fr/html/index\\_fr.htm](http://www.cdcorrosion.com/corrosion_fr/html/index_fr.htm) (accessed September 11, 2017).
- [3] M. Mehanna, Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*., Université de Toulouse, 2009. <http://www.theses.fr/2009INPT003G%5Cnhttp://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00000871/01/mehanna.pdf>.
- [4] B. Hou, X. Li, X. Ma, C. Du, D. Zhang, M. Zheng, W. Xu, D. Lu, F. Ma, The cost of corrosion in China, *Npj Mater. Degrad.* 1 (2017) 4. doi:10.1038/s41529-017-0005-2.
- [5] R.A. Belkhemima, B. Zerga, M. Sfaira, M. Taleb, Time and Temperature Elucidation on Steel Corrosion Inhibition by 3-methyl-1-prop-2-ynylquinoxalin-2 (1H) -one in Molar Hydrochloric Acid: Part 2, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 263–270.
- [6] O. El Khattabi, B. Zerga, M. Sfaira, M. Taleb, M. Ebn Touhami, B. Hammouti, L. Herrag, M. Mcharfi, On the adsorption properties of an imidazole-pyridine derivative as corrosion inhibitor of mild steel in 1 M HCL, *Der Pharma Chem.* 4 (2012) 1759–1768.
- [7] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Ebn Touhami, B. Hammouti, M. Taleb, Investigation of newly pyridazine derivatives as corrosion inhibitors in molar hydrochloric acid. Part III: Computational calculations, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 3982–3996.
- [8] B. Zerga, A. Attayibat, M. Sfaira, M. Taleb, B. Hammouti, M. Ebn Touhami, S. Radi, Z. Rais, Effect of some tripodal bipyrazolic compounds on C38 steel corrosion in hydrochloric acid solution, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1575–1582. doi:10.1007/s10800-010-0164-0.
- [9] Y. Aouine, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, A. Alami, B. Hammouti, M. Elbakri, A. El Hallaoui, R. Tour, Temperature and time investigations on the adsorption behavior of isoindoline, tetrazole and isoindoline-tetrazole on corrosion of mild steel in acidic medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 5400–5419.
- [10] K. Benbouya, B. Zerga, M. Sfaira, M. Taleb, M.E. Touhami, B. Hammouti, WL, I-E and EIS Studies on the Corrosion Behaviour of Mild Steel by 7-substituted 3-methylquinoxalin-2 (1H) -ones and thiones in Hydrochloric Acid Medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 6313–6330.

## ***Références / Introduction générale***

- [11] B. Labriti, N. Dkhireche, R. Tourir, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, A. El Hallaoui, B. Hammouti, A. Alami, Synergism in Mild Steel Corrosion and Scale Inhibition by a New Oxazoline in Synthetic Cooling Water, *Arab. J. Sci. Eng.* 37 (2012) 1293–1303. doi:10.1007/s13369-012-0257-7.
- [12] B. Zerga, M. Sfaira, Z. Rais, M. Ebn Touhami, M. Taleb, B. Hammouti, B. Imelouane, A. Elbachiri, Lavender oil as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *Matériaux Tech.* 97 (2009) 297–305. doi:10.1051/mattech/2009045.
- [13] K. Aderdour, R. Tourir, M.E. Touhami, M. Sfaira, H. El Kafssaoui, B. Hammouti, H. Benzaid, E.M. Essassi, New synthesized 1, 4-benzodiazine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid, *Der Pharma Chem.* 4 (2012) 1485–1495.
- [14] Y. Aouine, N. Aarab, A. Alami, A. El Hallaoui, M.E. Touhami, M.S. Abdelrhani Elachqar, H. Faraj, Synthesis and characterisation of novel 5-substituted tetrazoles having an inhibiting activity of corrosion for mild steel in the acidic media, *J.mar.chim. heterocycl.* 10 (2011) 18–24.
- [15] B. Zerga, M. Sfaira, M. Taleb, M.E. Touhami, B. Hammouti, Comparative Study of Novel N -Substituted Quinoxaline Derivatives towards Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid: Part 1, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 255–262.
- [16] El Kacimi Younes, Achnin M, Aouine Y, Ebn Touhami M, Alami A, H.B. Tourir R, Sfaira M, Chebabe D, Elachqar A, Inhibition of Mild Steel Corrosion by some Phenyltetrazole Substituted Compounds in Hydrochloric Acid, *Port. Electrochim. Acta.* 30 (2012) 53–65. doi:10.4152/pea.201201053.
- [17] S. Aloui, I. Forsal, M. Sfaira, M.E. Touhami, M. Taleb, M.F. Baba, M. Daoudi, New Mechanism Synthesis of 1,4-Benzothiazine and its Inhibition Performance on Mild Steel in Hydrochloric Acid, *Port. Electrochim. Acta.* 27 (2009) 599–613. doi:10.4152/pea.200905599.
- [18] B. Zerga, B. Hammouti, M. Ebn Touhami, R. Tourir, M. Taleb, M. Sfaira, M. Bennajeh, I. Forssal, Comparative inhibition study of new synthesised pyridazine derivatives towards mild steel corrosion in hydrochloric acid. Part-II: Thermodynamic proprieties, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 471–483.
- [19] B. Zerga, R. Saddik, B. Hammouti, M. Taleb, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, S.S. Al-Deyab, N. Benchat, Effect of new synthesised pyridazine derivatives on the electrochemical behaviour of mild steel in 1M hcl Solution: Part-1, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 631–642.
- [20] K. Adardour, O. Kassou, R. Tourir, M.E. Touhami, H. Elkafsaoui, H. Benzeid, E.M. Essassi, M. Sfaira, Study of the influence of new quinoxaline derivatives on corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acidic medium, *J. Mater. Environ. Sci.* 1 (2010) 129–138.

## **Références / Introduction générale**

- [21] B. Zerga, M. Sfaira, M. Taleb, M. Ebn Touhami, B. Hammouti, A. Attayibat, S. Radi, A.T. Benjelloun, Adsorption and corrosion inhibition of some tripodal compounds for mild steel in molar hydrochloric acid medium, *Der Pharma Chem.* 4 (2012) 1887–1896.
- [22] M. Kissi, M. Bouklah, B. Hammouti, M. Benkaddour, Establishment of equivalent circuits from electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion inhibition of steel by pyrazine in sulphuric acidic solution, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4190–4197. doi:10.1016/j.apsusc.2005.06.035.
- [23] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi, Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2840–2843. doi:10.1016/j.matlet.2006.01.103.
- [24] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2470–2479. doi:10.1016/j.corsci.2005.09.016.
- [25] A. Chetouani, M. Daoudi, B. Hammouti, T. Ben Hadda, M. Benkaddour, Inhibition of pure iron by new synthesized tripyrazole derivatives in HCl solution, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2987–2997. doi:10.1016/j.corsci.2005.10.011.
- [26] E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour, Inhibition of the corrosion of steel in 1 M HCl by eugenol derivatives, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 199–206. doi:10.1016/j.apsusc.2004.11.011.
- [27] M. Benabdellah, A. Aouniti, A. Dafali, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Yahyi, A. Ettouhami, Investigation of the inhibitive effect of triphenyltin 2-thiophene carboxylate on corrosion of steel in 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solutions, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8341–8347. doi:10.1016/j.apsusc.2005.11.037.
- [28] N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss, Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1294–1305. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.159.
- [29] H. Zarrok, A. Zarrouk, B. Hammouti, R. Salghi, C. Jama, F. Bentiss, Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald - Weight loss, electrochemical and XPS studies, *Corros. Sci.* 64 (2012) 243–252. doi:10.1016/j.corsci.2012.07.018.
- [30] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 1670–1681. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.048.

## **Références / Introduction générale**

- [31] F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, J.C. Hornez, The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative, *Corros. Sci.* 41 (1999) 789–803. doi:10.1016/S0010-938X(98)00153-X.
- [32] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013) 240–247. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.05.006.
- [33] M. Bouklah, B. Hammouti, M. Lagrenée, F. Bentiss, Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2831–2842. doi:10.1016/j.corsci.2005.08.019.
- [34] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3042–3051. doi:10.1016/j.corsci.2010.05.024.
- [35] H. Bouammali, C. Jama, K. Bekkouch, A. Aouniti, B. Hammouti, F. Bentiss, Anticorrosion potential of diethylenetriaminepentakis (methylphosphonic) acid on carbon steel in hydrochloric acid solution, *J. Ind. Eng. Chem.* 26 (2014) 270–276. doi:10.1016/j.jiec.2014.11.039.
- [36] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss, *Artemisia Mesatlantica* essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 146–155. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.028.
- [37] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/ hydrochloric acid system, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915–2931. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.034.
- [38] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Artemisia Mesatlantica* essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 146–155. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.028.
- [39] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review, *Mater. Lett.* 62 (2008) 113–116. doi:10.1016/j.matlet.2007.04.079.
- [40] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, Revue : Huiles et extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique, *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2013) 855–866.



## **Références / Introduction générale**

- [41] S.K. Sharma, Green Corrosion Chemistry and Engineering Opportunities and Challenges, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [42] M. Benabdellah, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahhou, A. Aouniti, Inhibition of steel corrosion in 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> by artemisia oil, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6212–6217. doi:10.1016/j.apsusc.2005.08.030.
- [43] M.A. Quraishi, A. Singh, V. Kumar, D. Kumar, A. Kumar, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 114–122. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.02.066.
- [44] J. Halambek, K. Berković, J. Vorkapić-Furač, The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3978–3983. doi:10.1016/j.corsci.2010.08.012.
- [45] S. Garai, S. Garai, P. Jaisankar, J.K. Singh, A. Elango, A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution, *Corros. Sci.* 60 (2012) 193–204. doi:10.1016/j.corsci.2012.03.036.
- [46] M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J.M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti, Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Arab. J. Chem.* 5 (2012) 467–474. doi:10.1016/j.arabjc.2010.09.017.
- [47] M. Ramananda Singh, P. Gupta, K. Gupta, The litchi (*Litchi Chinensis*) peels extract as a potential green inhibitor in prevention of corrosion of mild steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Arab. J. Chem.* (2013) 0–6. doi:10.1016/j.arabjc.2015.01.002.
- [48] P.B. Raja, A.K. Qureshi, A. Abdul Rahim, H. Osman, K. Awang, *Neolamarckia cadamba* alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media, *Corros. Sci.* 69 (2013) 292–301. doi:10.1016/j.corsci.2012.11.042.
- [49] S.A. Asipita, M. Ismail, M.Z.A. Majid, Z.A. Majid, C. Abdullah, J. Mirza, Green *Bambusa Arundinacea* leaves extract as a sustainable corrosion inhibitor in steel reinforced concrete, *J. Clean. Prod.* 67 (2014) 139–146. doi:10.1016/j.jclepro.2013.12.033.
- [50] P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352–363. doi:10.1016/j.corsci.2014.04.036.
- [51] H. Bentrach, Y. Rahali, A. Chala, Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium, *Corros. Sci.* 82 (2014) 426–431. doi:10.1016/j.corsci.2013.12.018.

## **Références / Introduction générale**

- [52] A. Khadraoui, A. Khelifa, M. Hadjmeliani, R. Mehdaoui, K. Hachama, A. Tidu, Z. Azari, I.B. Obot, A. Zarrouk, Extraction, characterization and anti-corrosion activity of Mentha pulegium oil: Weight loss, electrochemical, thermodynamic and surface studies, *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 724–731. doi:10.1016/j.molliq.2016.02.005.
- [53] A. Khadraoui, A. Khelifa, K. Hachama, R. Mehdaoui, Thymus algeriensis extract as a new eco-friendly corrosion inhibitor for 2024 aluminium alloy in 1 M HCl medium, *J. Mol. Liq.* 214 (2016) 293–297. doi:10.1016/j.molliq.2015.12.064.
- [54] M.H. Hussin, A. Abdul, M. Nasir, M. Ibrahim, N. Brosse, The capability of ultrafiltrated alkaline and organosolv oil palm ( *Elaeis guineensis* ) fronds lignin as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl solution, *Measurement* 78 (2016) 90–103. doi:10.1016/j.measurement.2015.10.007.

# CHAPITRE I

*Généralités sur le processus de corrosion et protection.*

*Vertus, préparation et comportement inhibiteur contre la corrosion en milieux acides des substances naturelles d'origine végétale*

## **I.1. INTRODUCTION**

La corrosion peut être simplement définie comme étant le phénomène de destruction spontanée d'un matériau (métal, alliage ou autre) lors de son interaction chimique, électrochimique ou biochimique avec le milieu environnant. En effet, la corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal / environnement. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et les alliages vers leur état primitif d'oxydes, de carbonates, de sulfures ou de tout autres sels plus stables dans le milieu ambiant [1].

La définition officielle du terme corrosion, donnée par la norme ISO 8044 [2], est la suivante : interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.

La corrosion est un problème majeur qui cause un grand préjudice à l'économie mondiale. Du point de vue économique, la corrosion est une source potentielle de gaspillage de matières premières et d'énergie. Ces pertes pouvaient être supérieures en absence de moyens de protection contre la corrosion. En effet, le remplacement du matériel et des équipements corrodés ainsi que l'arrêt de travail pour effectuer les réparations nécessaires constitue pour l'industrie une perte financière non négligeable. En outre, la corrosion peut provoquer des accidents aux conséquences néfastes et contribue à la pollution de l'environnement. Dans la plupart des pays industrialisés, la charge annuelle occasionnée par la corrosion et ses conséquences sont estimées à plusieurs milliards de dollars par an [3].

Sur le plan thermodynamique, la corrosion est traduite par une diminution d'énergie libre, de ce fait, s'effectue spontanément [4].

## **I.2. DEVELOPPEMENT DE LA SCIENCE DE LA CORROSION**

Le développement de la science de la corrosion en termes de littérature scientifique éditée entre 1907 à 2007 est illustré par le nombre de publications scientifiques donné dans le Tableau I.1. Ainsi, ces développements peuvent être retrouvés dans les journaux scientifiques énumérés dans le Tableau I.2. Le Tableau I.3. représente quelques principaux organismes soutenant la science de la corrosion [5].

**Chapitre I : Généralités sur le processus de corrosion et protection. Vertus, préparation et comportement inhibiteur contre la corrosion en milieux acides des substances naturelles d'origine végétale**

**Tableau I.1. : Nombre de publications concernant la science de corrosion.**

Thème	1907	1950	2000	2007
<b>Corrosion</b>	35	922	10985	15903
<b>Corrosion et protection</b>	3	122	1162	1578
<b>Inhibition de la corrosion</b>	0	19	367	416

**Tableau I.2. : Début de certains journaux concernant la science de corrosion.**

Titre	Année
<b>Corrosion</b>	1945
<b>Corrosion Science</b>	1961
<b>British Corrosion Journal</b>	1965
<b>Werkstoffe und Korrosion</b>	1950
<b>Corrosion Prevention and Control</b>	1954
<b>Anti-corrosion Methods and Materials</b>	1962
<b>Materials Performance</b>	1962

**Tableau I.3. : Organisations de la science de corrosion et date de création.**

<b>American Society for Testing Materials (ASTM)</b>	1898
<b>American Society of Metals (ASM)</b>	1913
<b>Corrosion Division of the Electrochemical Society</b>	1942
<b>National Association of Corrosion Engineers</b>	1943
<b>Comité international de thermodynamique et cinétique électrochimique (CITCE)</b>	1949
<b>International Society of Electrochemistry (ISE)</b>	1971
<b>International Corrosion Council</b>	1961
<b>The Corrosion Group of the Society of Chemical Industry</b>	1951
<b>Belgium Centre for Corrosion Study (CEBELCOR)</b>	1951
<b>Commission of Electrochemistry</b>	1952
<b>National Corrosion Centre (Australia)</b>	-
<b>Australian Corrosion Association</b>	~1980
<b>Chinese Society of Corrosion and Protection</b>	~1980
<b>National Association of Corrosion Engineers (in Canada)</b>	-

### **I.3. CLASSIFICATION DE LA CORROSION**

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en quatre grandes classes : chimique, bactérienne, érosion et électrochimique.

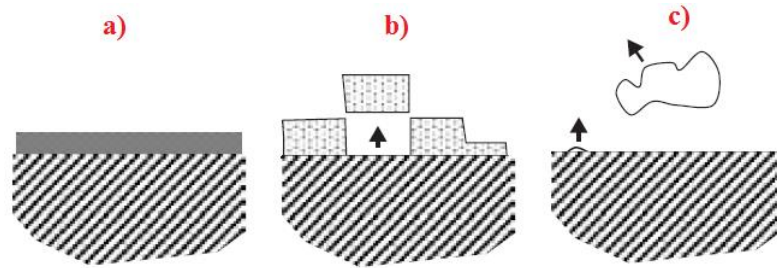
#### **I.3.1. Corrosion chimique**

C'est une réaction chimique d'oxydo-réduction en milieu gazeux entre le métal (M) et un agent corrosif non métallique (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>...), avec formation d'un composé (oxyde, sulfure, chlorure, fluorure...). La vitesse de réaction (donc la dissolution du métal) dépend de :

- La température : la vitesse s'accroît à haute température,
- L'enthalpie libre de réaction, qui doit nécessairement être négative pour que la réaction se produise spontanément : plus elle est forte en valeur absolue, plus la réaction est rapide (Tableau I.4.),
- La concentration du milieu en agent corrosif,
- Le temps, compte tenu de la nature plus ou moins isolante électriquement, étanche et protectrice de la couche formée (Figure I.1.) : les ions (métal et/ou oxydant) et électrons doivent en effet diffuser à travers cette couche pour assurer la poursuite de la réaction [6].

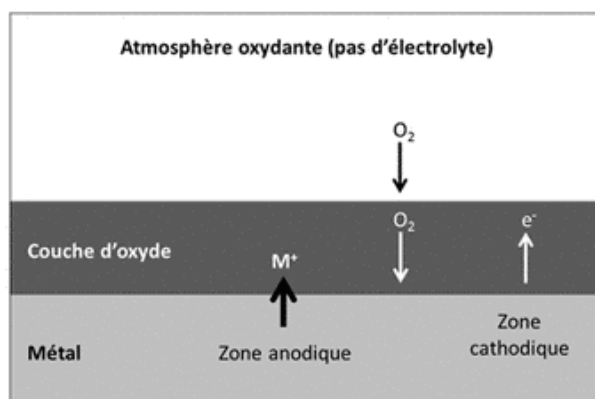
**Tableau I.4. : Enthalpies libres standard de formation ( $\Delta G_f^0$ ) de quelques oxydes et sulfures à 20 °C.**

<b>Métal</b>	<b>Oxyde</b>	<b><math>\Delta G_f^0</math> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Métal</b>	<b>Sulfure</b>	<b><math>\Delta G_f^0</math> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>
<b>Au</b>	AuO <sub>3</sub>	-2.5	<b>Ag</b>	Ag <sub>2</sub> S	-185
<b>Ag</b>	Ag <sub>2</sub> O	-60	<b>Cr</b>	CrS	-200
<b>Cu</b>	Cu <sub>2</sub> O	-335	<b>Cu</b>	Cu <sub>2</sub> S	-270
<b>Ni</b>	NiO	-490	<b>Fe</b>	FeS	-310
<b>Fe</b>	FeO	-520	<b>Ni</b>	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	-330
<b>MO</b>	MoO <sub>2</sub>	-550	<b>Zn</b>	ZnS	-505
<b>Zn</b>	ZnO	-700	<b>Mn</b>	MnS	-535
<b>Cr</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-750	<b>Mg</b>	MgS	-885
<b>Si</b>	SiO <sub>2</sub>	-875	<b>Al</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1080
<b>Ti</b>	TiO <sub>2</sub>	-1040	<b>Mg</b>	MgO	-1210



**Figure I.1. :** Différents types de couches de corrosion. **a)** Couche passive (oxyde d'aluminium ou de chrome, nitrure de fer) : vitesse de croissance nulle après une phase de croissance rapide. **b)** Couche poreuse et/ou faiblement adhérente (oxyde de fer) : croissance parabolique ou linéaire en fonction du temps. **c)** Composé volatil (oxyde de tungstène) : consommation permanente du métal, à vitesse constante [6].

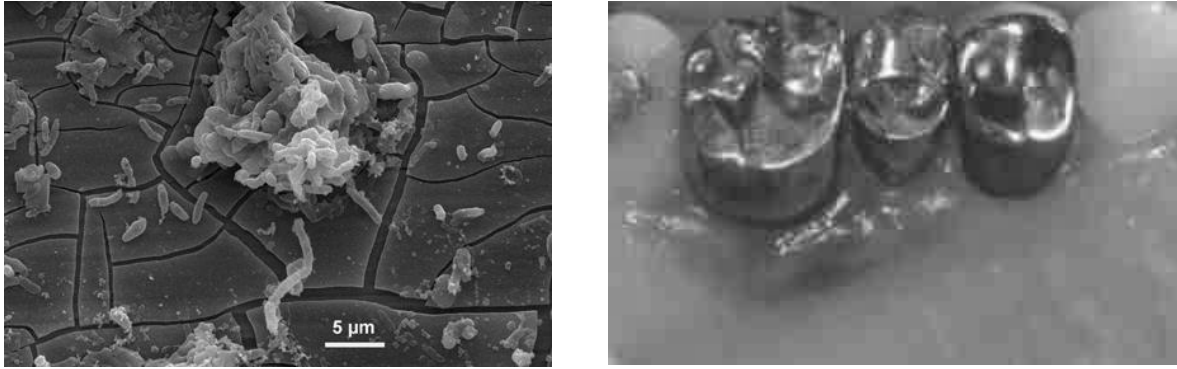
Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui capte les électrons de valence des atomes métalliques (Figure I.2.).



**Figure I.2. :** Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion chimique d'un collecteur d'échappement.

### I.3.2. Corrosion bactérienne

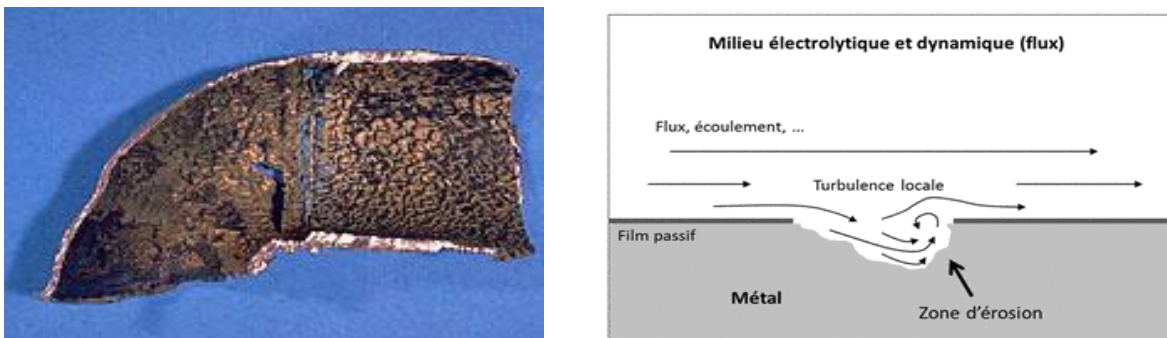
La corrosion bactérienne ou biologique correspond à l'attaque des métaux par des bactéries [7]. Celle-ci peut produire des composés, par exemple l'anhydride sulfureux, le dioxyde de carbone ou des acides organiques qui attaquent le métal. Certaines bactéries comme *Desulfovibrio Desulfuricans* réduisent les sulfates en sulfure, et le sulfure de fer peut se former [8]. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les pipelines pétroliers [9], les canalisations enterrées [10] et les structures immergées [11], etc.



**Figure I.3. :** Exemples de bactéries responsables de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.

### I.3.3. Corrosion-érosion

La corrosion-érosion est une accélération de la vitesse de corrosion due au mouvement relatif d'un fluide corrosif en contact d'une surface métallique. La turbulence accrue causée par les piqûres sur les surfaces internes d'un tube (Figure I.4.) peut entraîner une augmentation rapide des taux d'érosion et éventuellement une fuite. La corrosion-érosion peut également être aggravée par une fabrication défectueuse. Par exemple, les bavures laissées aux extrémités du tube coupé peuvent entraver le flux d'eau lisse, provoquer une turbulence localisée et des vitesses d'écoulement élevées, ce qui entraîne une corrosion par érosion [12].



**Figure I.4. :** Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.

### I.3.4. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, appelée aussi corrosion aqueuse ou humide peut se produire lorsqu'il y a hétérogénéité soit dans le métal ou l'alliage métallique soit dans le milieu. Il y a formation d'une pile électrochimique conduisant au passage d'un courant [13]. La corrosion électrochimique est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent.

La corrosion électrochimique est donc un phénomène d'oxydoréduction qui se produit lorsque le métal est en contact d'un électrolyte. A l'anode, il y a oxydation des atomes métalliques avec formation de cations (dissolution). A la cathode, il y a réduction de l'oxydant



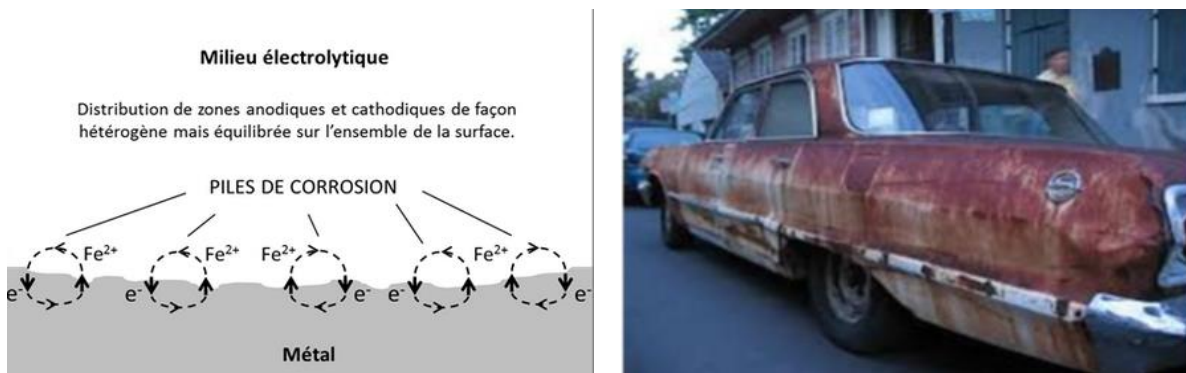
dissous dans la solution. En milieu acide, la réaction cathodique, est une réaction de réduction des ions hydrogène (protons) et/ ou de l'oxygène dissous dans l'électrolyte. Tandis qu'en milieu neutre ou légèrement basique, on assiste à la réduction de l'oxygène dissous.

## **1.4. MORPHOLOGIE DE LA CORROSION**

La corrosion aqueuse peut se manifester sous diverses formes, selon l'alliage concerné et les conditions de corrosion [14]. Cette corrosion peut être divisée, d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion uniforme et corrosion localisée.

### **I.4.1. Corrosion uniforme**

La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière à la même vitesse sur la totalité de la surface d'un métal donné en contact avec un milieu environnant corrosif. C'est la forme de corrosion la plus simple. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides (Figure I.5.).



**Figure I.5. : Corrosion uniforme : exemple d'une porte et d'un véhicule corrodés.**

### **I.4.2. Corrosion localisée**

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus ennuyeux car il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau. Ainsi, il est dû à l'existence d'un gradient (de composition, de concentration, etc...), ce gradient induit une différence de potentiel et crée donc une anode et une cathode (pile de corrosion) [15]. On distingue plusieurs types, à savoir [16] :

#### **I.4.2.1. Corrosion bimétallique**

La corrosion bimétallique ou galvanique peut être définie simplement par le résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliages.

Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps (Figure I.6.).

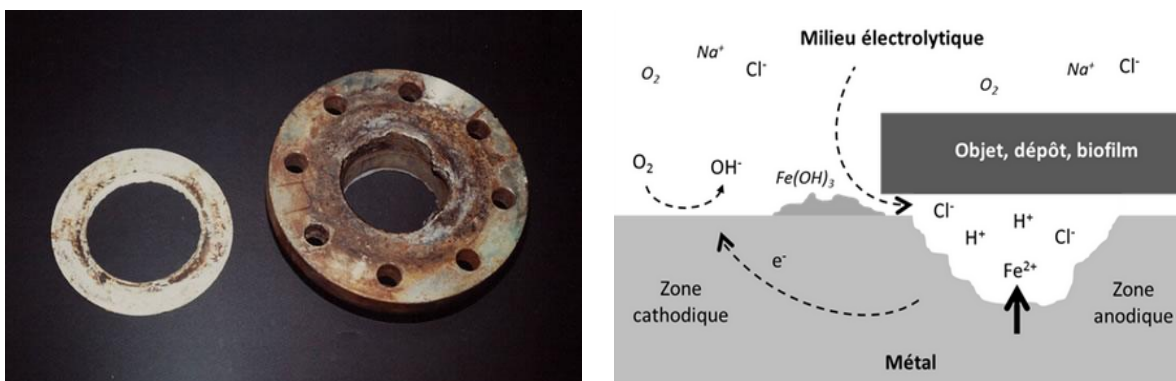


**Figure I.6. :** Corrosion bimétallique résultant d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

#### **I.4.2.2. Corrosion caverneuse**

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution électrolytique stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé (Figure I.7.).

Ce phénomène concerne tous les matériaux. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, etc.) [17].

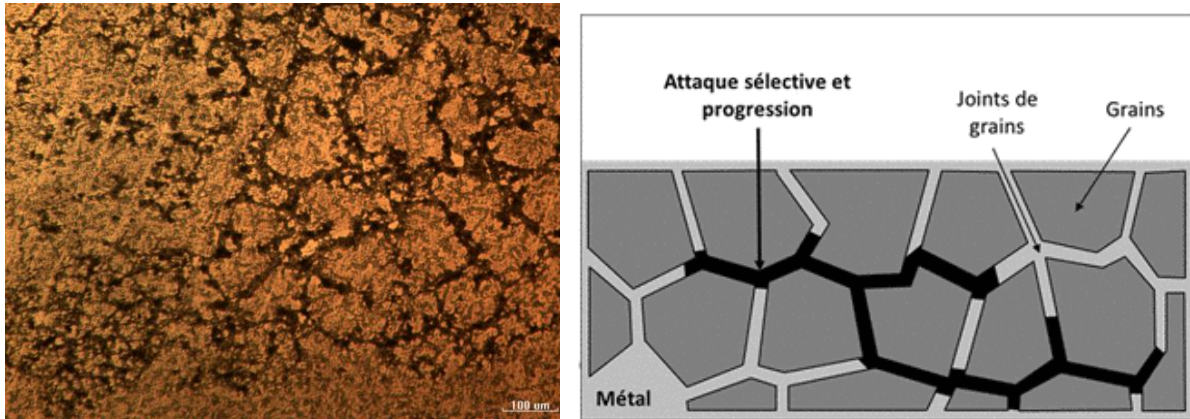


**Figure I.7. :** Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

#### **I.4.2.3. Corrosion intergranulaire**

Comme son nom l'indique, la corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques (Figure I.8.). Cette forme de corrosion est due soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou

l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien à la précipitation ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  en l'occurrence) des phases et combinaisons chimiques lors d'un traitement thermique (martensite, nitrures, carbures, etc.) [18].

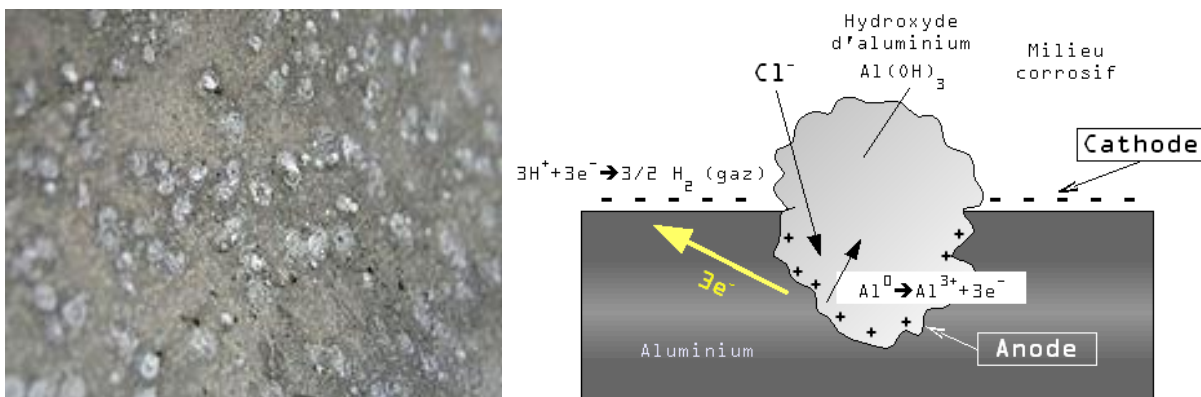


**Figure I.8.** : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

#### **I.4.2.4. Corrosion par piqûres**

C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorure, sur les métaux dits « passivables » (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acier inoxydable, acier dans le béton, etc.) qui sont protégés par un film d'oxyde passif [19].

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse, l'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne (Figure I.9.). L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de masse appréciable de la structure apparaisse [20].

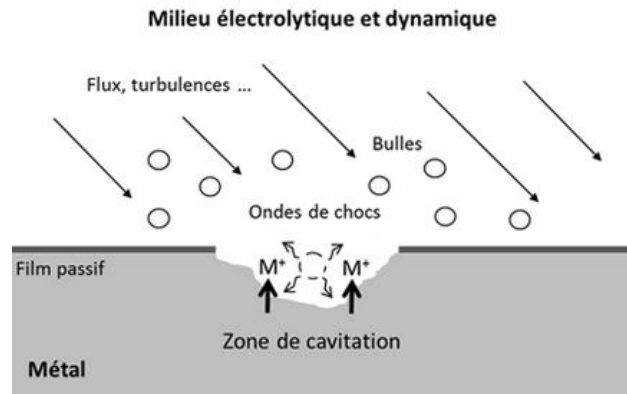


**Figure I.9.** : Corrosion par piqûre de l'aluminium.

#### **I.4.2.5. Corrosion-cavitation**

Cette forme de corrosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière (Figure I.10.). Elle a lieu, souvent, sur des métaux exposés à un écoulement rapide d'un fluide (air, eau, etc.). La plupart des métaux et alliages y

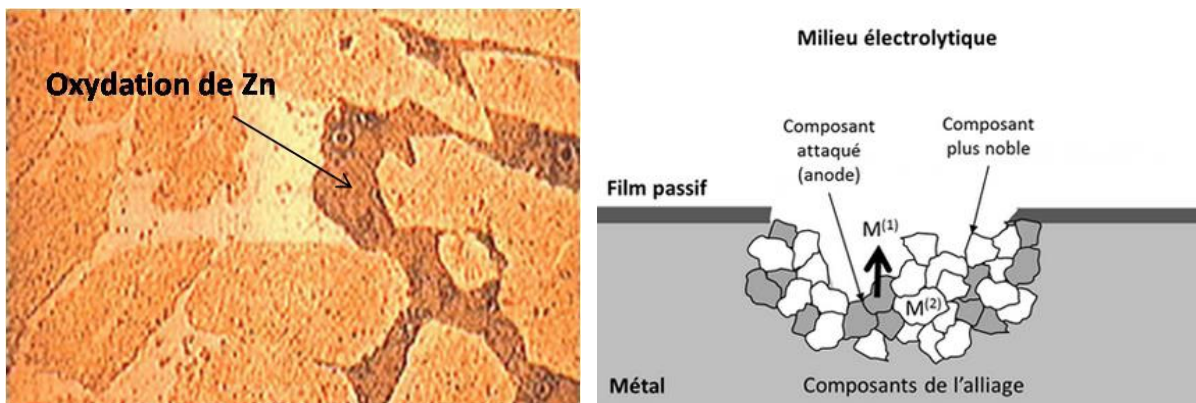
sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (laiton, aluminium, aciers inoxydables) [21].



**Figure I.10. :** Aspect et mécanisme de la corrosion-cavitation.

#### **I.4.2.6. Corrosion sélective**

Ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse. Comme exemple, on peut citer la dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton (Figure I.11.).



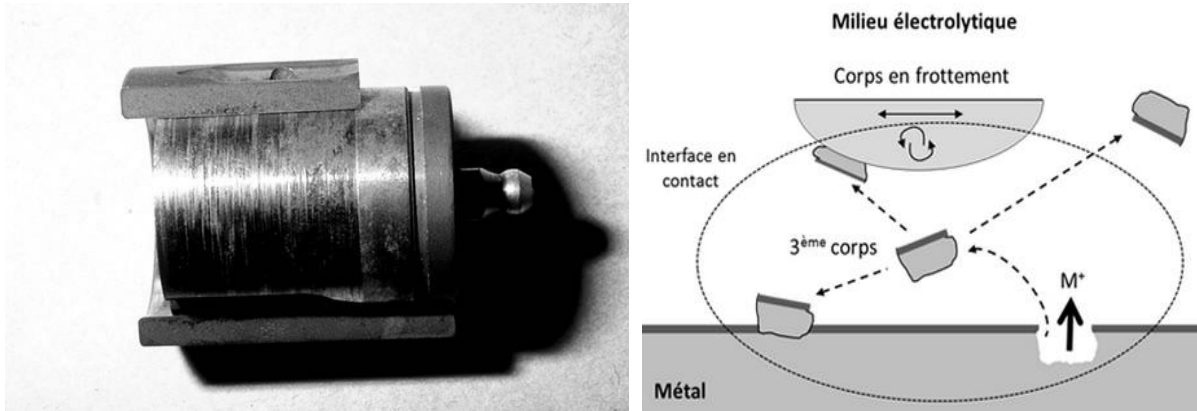
**Figure I.11. :** Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

#### **I.4.2.7. Corrosion frottement**

La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif de l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression.

En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribo-corrosion (Figure I.12.) [22].

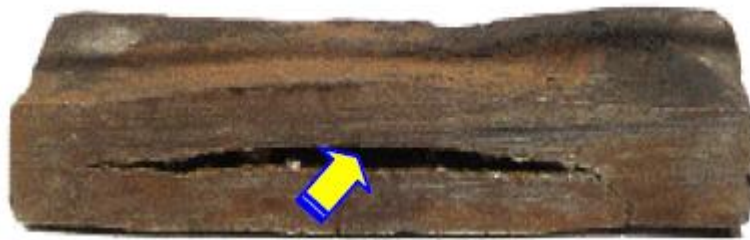




**Figure I.12. : Exemple de la corrosion frottement.**

#### **I.4.2.8. Fragilisation par l'hydrogène**

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique génère de très fortes pressions à l'intérieur du métal pouvant aboutir à une rupture différée (Figure I.13.). Ces atomes d'hydrogène ont pour origine : la corrosion électrochimique, les procédés d'électrolyse et l'atmosphère environnante.

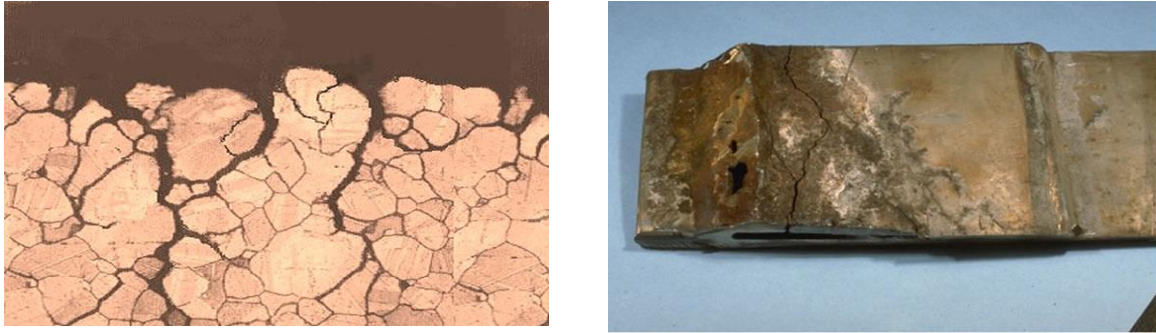


**Figure I.13. : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique.**

#### **I.4.2.9. Corrosion sous contrainte mécanique**

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif (Figure I.14.).

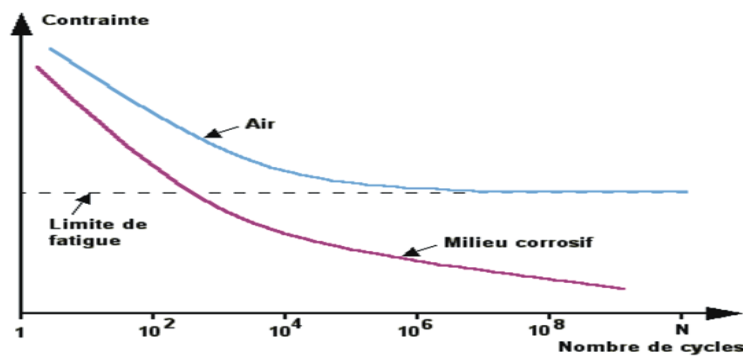
Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses, les contraintes de compression exercent au contraire une action protectrice [22].



*Figure I.14. : Corrosion sous contrainte d'un alliage cuivreux.*

#### **I.4.2.10. Corrosion fatigue**

Ce mode de corrosion se diffère de la corrosion sous contrainte mécanique par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cycliques (efforts périodiques alternés). La température du milieu, la teneur en oxygène, sa composition, son acidité ont une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à ce mode de corrosion (Figure I.15.).



*Figure I.15. : Contrainte appliquée en fonction du nombre de cycles.*

#### **I.4.2.11. Corrosion filiforme**

Cette forme de corrosion présente un aspect comparable à un fil. Elle se manifeste notamment sous les revêtements organiques. Le facteur responsable de ce type de corrosion est souvent un défaut ou une rayure mécanique du revêtement. Comme illustre la Figure I.16., la corrosion filiforme est une attaque superficielle et constitue essentiellement un défaut esthétique.



**Figure I.16. :** Exemples de corrosion filiforme.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la corrosion électrochimique de nature uniforme et à l'influence des inhibiteurs de corrosion.

### **I.5. FACTEURS INFLUENÇANT LA CORROSION**

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs, qui peuvent être classés en quatre principaux groupes.

**Tableau I.5. :** Facteurs influençant la corrosion.

<b>Milieu corrosif</b>	<b>Métallurgie</b>	<b>Condition d'emploi</b>	<b>Temps</b>
✓ pH du milieu,	✓ Procédés	✓ Forme des pièces,	✓ Tension
✓ Température,	d'élaboration,	✓ Etat des surfaces,	mécaniques,
✓ Pression,	✓ Impuretés,	✓ Présence	✓ Vieillessement,
✓ Concentration	✓ Composition de	d'inhibiteur,	✓ Modification
du réactif,	l'alliage,	✓ Procédés	des
✓ Teneur en	✓ Traitement	d'assemblage,	revêtements
oxygène,	thermique,	✓ Sollicitations	protecteurs.
✓ Additifs.	✓ Additions	mécaniques.	
	protectrices,		
	✓ Traitement		
	mécanique.		

### **I.6. ASPECT ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION**

#### **I.6.1. Nature électrochimique de la corrosion**

La corrosion humide ou aqueuse est un phénomène électrochimique impliquant la réunion de deux composantes [7] :

- ✓ L'existence d'une dissymétrie chimique ou physique à la surface d'un matériau métallique,
- ✓ Un environnement conducteur ionique.

Des réactions électrochimiques entraînent alors le passage d'un courant électrique entre deux parties du métal, l'une étant l'anode et l'autre la cathode.

La réaction d'oxydation consiste en la dissolution du métal en ions métalliques :



Le potentiel correspondant au couple ( $M^{n+} / M$ ) est un potentiel d'équilibre défini selon la relation de Nernst :

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{R \times T}{n \times F} \ln [M^{n+}] \quad (2)$$

où  $E^0$  est le potentiel standard du couple ( $M^{n+} / M$ ) (V),  $F$  le nombre de Faraday (96500 C/mol),  $R$  la constante des gaz parfaits (8.314 J/ K. mol),  $T$  la température (K),  $n$  le nombre d'électrons échangés. La réaction d'oxydation du métal ne peut se faire que si elle est thermodynamiquement favorisée ( $\Delta G < 0$ ).

Simultanément, une réaction de réduction, qui doit présenter un potentiel d'équilibre supérieur à celui du métal ( $E_{\text{cathode}} > E_{\text{anode}}$ ), a lieu. Dans un environnement anaérobie, ce sont généralement les protons ou encore les molécules d'eau qui se réduisent pour former du dihydrogène en captant les électrons issus de l'oxydation du métal (réactions. 3 et 4).



En milieu aérobie, les réactions cathodiques de la corrosion sont la réduction de l'oxygène selon les réactions 5 et 6.



Le potentiel correspondant aux deux réactions simultanées se produisant à la même vitesse est appelé potentiel d'abandon ou encore potentiel mixte de corrosion.

### **I.6.2. Diagrammes de Pourbaix**

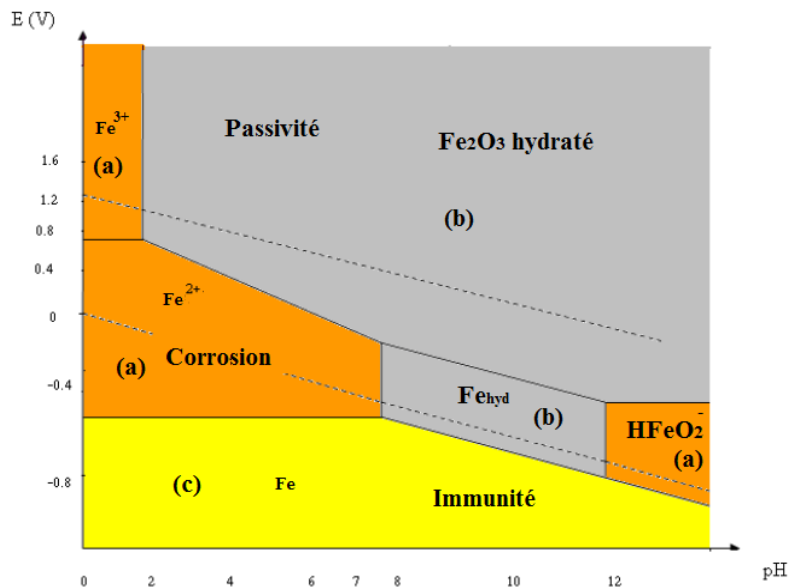
À partir de la loi de Nernst, Marcel Pourbaix a eu l'idée de tracer ces diagrammes pour chaque métal [23]. Les diagrammes de Pourbaix sont des diagrammes d'équilibre



électrochimique qui indiquent les potentiels en fonction du pH [14]. Le plan du diagramme relate différentes régions : corrosion, passivation, immunité [1].

La Figure I.17. montre un exemple de diagramme Pourbaix pour le fer en milieu aqueux dans les conditions de température et de pression standard ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1\text{ bar}$ ). Ce diagramme fait apparaître trois domaines distincts :

- ✓ Zone de corrosion du Fer : le Fer se dissout dans la solution sous forme d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans ces conditions du pH et de potentiel avec formation de sels ou d'hydroxydes (solubles).
- ✓ Zone de passivation du Fer : le métal est protégé par une couche d'oxyde imperméable qui éventuellement l'isole mécaniquement de la solution.
- ✓ Zone d'immunité du Fer : le Fer ne se corrode pas dans ce domaine de potentiel et de pH et la corrosion est pratiquement défavorisée [15].



*Figure I.17. : Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau.*

### I.6.3. Double couche électrique

Les métaux ont une constitution atomique instable qui permet aux atomes de surface, dès que le métal ( $M$ ) de valence ( $n$ ) est plongé dans une solution électrolytique, de passer en solution sous forme de  $M^{n+}$ , les électrons restent à la surface du métal. Ainsi, un équilibre électrique s'établit à l'interface entre les ions et les électrons. On dit que l'interface métal/solution est polarisée c'est-à-dire qu'il existe un excès de charges positives d'un côté de l'interface et un excès de charges négatives de l'autre côté.

La répartition des charges au niveau de l'interface Métal/Solution est connue sous le nom de la double couche électrochimique (*DCE*); elle est similaire à un condensateur électrique. La charge surfacique du métal est compensée par des ions présents en solution afin de conserver l'électroneutralité du système :

$$q_{Solution} + q_{Métal} = 0 \quad (7)$$

Il est à noter que la répartition des charges est la conséquence de la différence de potentiel ( $\phi_{Métal} - \phi_{Solution}$ ) qui correspond à la différence entre les potentiels internes des phases métal/solution.

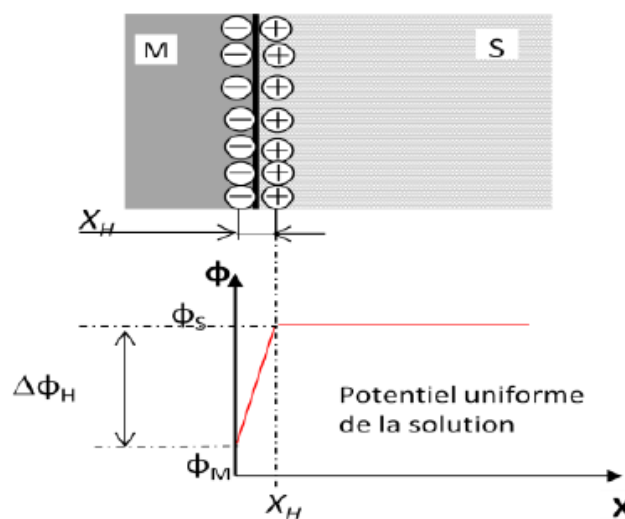
### ***1.6.3.1. Modélisation de la double couche électrochimique***

Pour mettre en évidence la structure de la *DCE*, c'est-à-dire la répartition des charges de part et d'autre de l'interface en fonction de la différence de potentiel ( $\phi_{Métal} - \phi_{Solution}$ ), différents modèles ont été proposés :

#### ***1.6.3.1.1. Modèle de Helmholtz***

Le modèle de Helmholtz suppose que l'excès de charges du côté de l'électrolyte est réparti de manière uniforme en vis-à-vis de celui du métal à une distance ( $X_H$ ) de l'interface. L'interface se comporte alors comme un condensateur plan (Figure I.18.).

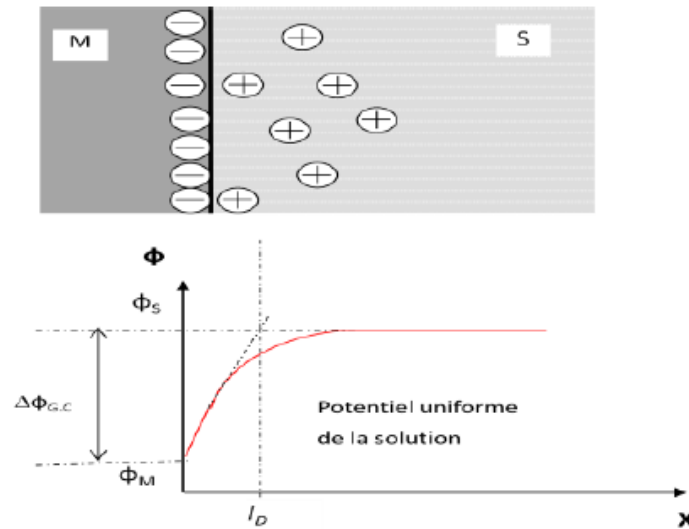
La principale limitation de ce modèle, c'est qu'il ne fait intervenir ni la concentration de l'électrolyte ni la tension inter-faciale dans l'expression de la capacité de la double couche ( $C_{dc}$ ).



**Figure I.18. : Le modèle de Helmholtz.**

*I.6.3.1.2. Modèle diffuse de Gouy-Chapman*

Le modèle de Gouy-Chapman considère que l'excès de charges du côté de l'électrolyte se répartit dans une certaine zone de l'espace dont l'épaisseur caractéristique  $l_D$  est appelée longueur de Debye (Figure I.19.). A la différence du modèle de Helmholtz, ce modèle prévoit une double couche diffuse.



**Figure I.19. : Le modèle de Gouy-Chapman.**

*I.6.3.1.3. Modèle de Stern*

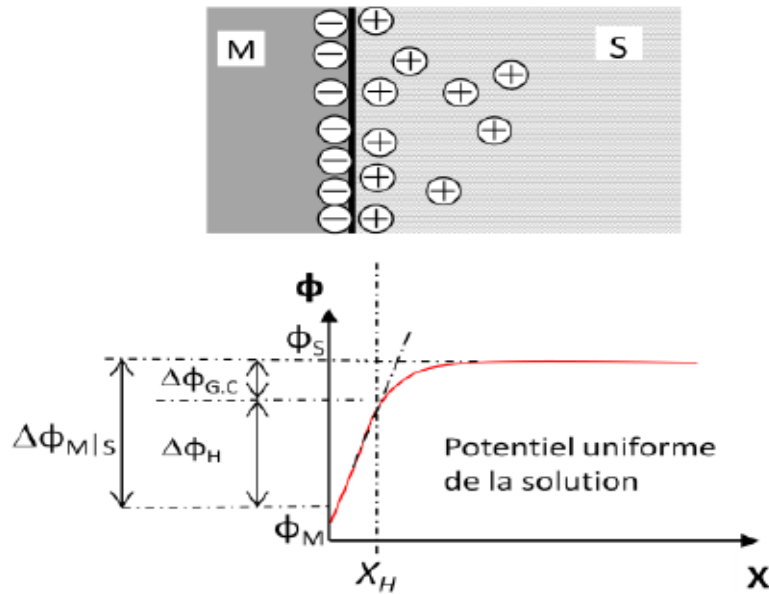
Ce modèle peut être considéré comme une combinaison des deux modèles précédents. Il postule l'existence d'une couche compacte à l'interface (type Helmholtz) ainsi qu'une couche diffuse (type Gouy-Chapman) au-delà de la couche compacte jusqu'à la zone du potentiel uniforme de la solution (Figure I.20.).

La différence de potentiel entre le métal et la solution comprend deux termes :  $\Delta\phi_H$  dû à la couche de Helmholtz et  $\Delta\phi_{G.C}$  du à l'effet d'une couche diffuse [24]:

$$\Delta\phi_{Métal/Solution} = \Delta\phi_H + \Delta\phi_{G.C} \quad (8)$$

La capacité de la double couche, dans ce cas, est donnée par l'équation 9 :

$$\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G.C}} \quad (9)$$



*Figure I.20. : Le modèle de Stern.*

## **1.7. LA LUTTE CONTRE LA CORROSION**

Elle représente toutes les solutions qu'on peut concevoir pour protéger les métaux contre l'action agressive du milieu. La prévention de 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.

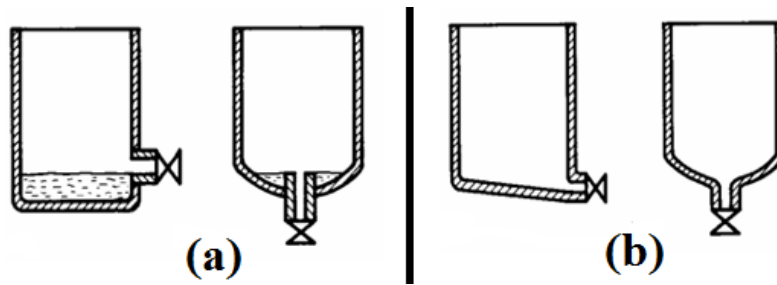
Plusieurs techniques de protection existent, que l'on peut classer comme ci-après :

- Prévention par une forme adaptée des pièces,
- Prévention par un choix judicieux du matériau,
- Protection par revêtements,
- Protection électrochimique,
- Protection par les inhibiteurs [25].

### **I.7.1. Prévention par une forme adaptée des pièces**

En donnant une forme adaptée aux objets, on peut diminuer les risques de corrosion car la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante. Les exemples suivants illustrent ces propos. La Figure I.21. indique comment la forme et l'emplacement d'un réacteur chimique peuvent faciliter une vidange complète.

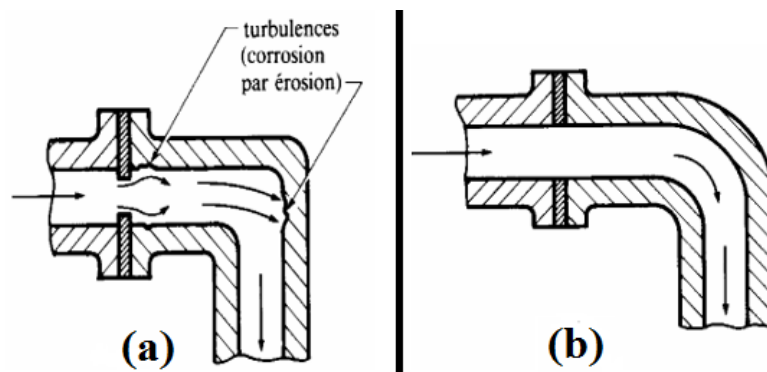
### Exemple 1 : Zone humide



*Figure I.21. : Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct.*

### Exemple 2 : Ecoulement des fluides

Une conception judicieuse de l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion érosion et de corrosion cavitation, entre autres, il faut éviter les changements brusques de direction. Le rayon des coudes d'une conduite d'eau, par exemple, devrait être égale ou supérieur à trois fois le diamètre de celle-ci (Figure I.22.) [25].



*Figure I.22. : Prévention par la forme du conduit d'eau. (a) : mauvais. (b) : correct.*

### I.7.2. Prévention par un choix judicieux du matériau

Différentes sources de renseignements permettent de sélectionner un matériau quant à sa résistance à la corrosion.

- ✓ Les normes,
- ✓ Les indications du fournisseur,
- ✓ La banque de données,
- ✓ Les connaissances générales des mécanismes de corrosion,
- ✓ L'expérience antérieure avec des équipements similaires,
- ✓ La littérature technique et scientifique,
- ✓ Les essais en laboratoires.

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte des conditions de fonctionnement et de l'influence défavorable. Cependant, il n'existe pas de métaux ou alliages

**Chapitre I : Généralités sur le processus de corrosion et protection. Vertus, préparation et comportement inhibiteur contre la corrosion en milieux acides des substances naturelles d'origine végétale**

qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistants à la corrosion dans certains milieux agressifs.

Le Tableau I.6. indique la résistance intrinsèque à la corrosion de quelques métaux purs dans les différents milieux [25].

**Tableau I.6. : Résistance intrinsèque à la corrosion de quelques métaux purs dans les différents milieux.**

Milieu	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Zn	Ti	Ta
Air humide	-	+	+	+	+	m	+	+
Eau froide naturelle aérée	m	+	+	+	-	+	+	+
Eau de mer	-	+	+	m	m	-	+	+
Acide non oxydant	-	m	m	+	-	-	+	+
Acide oxydant	-	+	m	-	-	-	+	+
Acide +Cl <sup>-</sup>	-	+	m	-	-	-	m	+
Base+O <sub>2</sub>	+	+	+	+	-	-	+	m
Oxydant à haute température	m	+	+	-	-	-	m	-

+ : Bonne résistance. m : Résistance moyenne. -: Mauvaise résistance

### I.7.3. Protection par revêtements

#### I.7.3.1. Revêtements organiques

Le revêtement organique anticorrosion permet de constituer une barrière entre le milieu corrosif et le matériau métallique. On utilise surtout les peintures pour assurer une protection de longue durée des métaux contre la corrosion atmosphérique.

La protection contre la corrosion par des revêtements organiques ou non métalliques dépasse de loin celle des autres méthodes puisque la plupart des objets en acier sont protégés par des vernis et des peintures.

Cette protection est obtenue soit par passivation de la surface en utilisant des peintures auxquelles on ajoute des pigments peu solubles ou par formation de complexes avec les ions ferreux et ferriques par addition des tannins aux peintures primaires [26].

#### I.7.3.2. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques offrent une large gamme de possibilités de fabrication avec d'importants avantages technologiques, économiques et environnementaux. Ces revêtements

sont employés couramment pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques :

#### *1.7.3.2.1. Les revêtements cathodiques*

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

#### *1.7.3.2.2. Les revêtements anodiques*

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. C'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ .

#### **1.7.3.3. Protections électrochimiques**

##### *1.7.3.3.1. Protection cathodique*

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les installations chimiques, les structures en béton armé, les plateformes de forage pétrolier en mer, les navires, les conduites enterrées, etc [27].

La protection cathodique est contrôlée par deux paramètres fondamentaux : le potentiel de protection et la densité de courant de protection.

Le potentiel de protection ( $E_{prot}$ ) est défini par l'équation de Nernst :

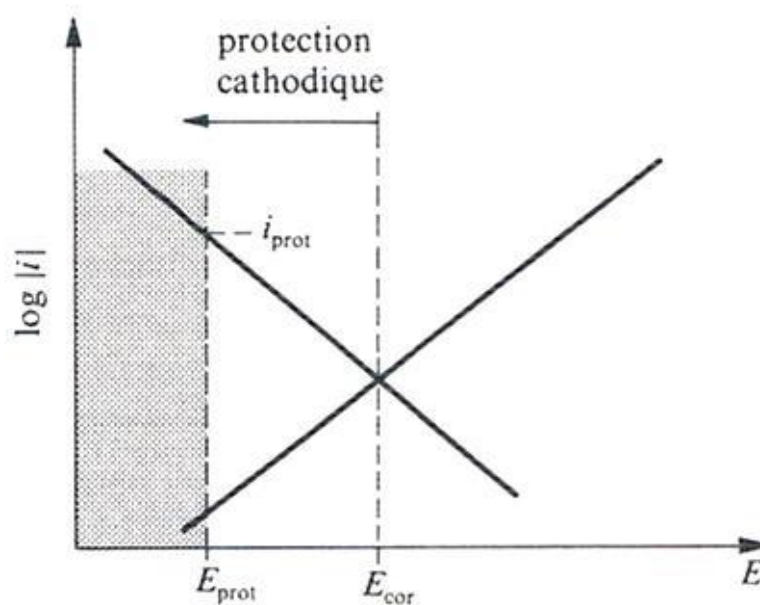
$$E_{prot} = E^0_{Métal/ion métallique} + \frac{R \times T}{n \times F} \ln [10^{-6}] \quad (10)$$

Si le potentiel du métal est égal ou inférieur au potentiel de protection, la vitesse de corrosion ne peut dépasser une valeur que l'on suppose négligeable. Ainsi, on peut protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel tel que :  $E \leq E_{prot}$ .

Le courant de protection ( $I_{prot}$ ) correspond au courant cathodique nécessaire pour imposer le potentiel de protection. Sa valeur dépend de la surface à protéger  $S$  et de la densité de courant de protection  $i_{prot}$ :

$$I_{prot} = i_{prot} \times S \quad (11)$$

Le principe de la protection cathodique est schématisé par la Figure I.23. Elle montre que le déplacement du potentiel dans le domaine de protection (zone hachurée) correspond à  $E \leq E_{prot}$ . La densité du courant partiel cathodique, au potentiel de protection, vaut :  $i_C = i_{prot}$



**Figure I.23. : Principe de la protection cathodique.**

Cette méthode est principalement utilisée pour protéger les métaux utilisés dans le sol, l'eau de mer ou de rivière qui peuvent être simulé dans une cellule électrolytique [28]. En effet, la protection cathodique est une technique pour contrôler la corrosion d'une surface métallique en transformant cette surface en la cathode d'une cellule électrochimique. Deux méthodes de protection cathodique sont souvent utilisées en pratique :



### La protection par anode sacrificielle

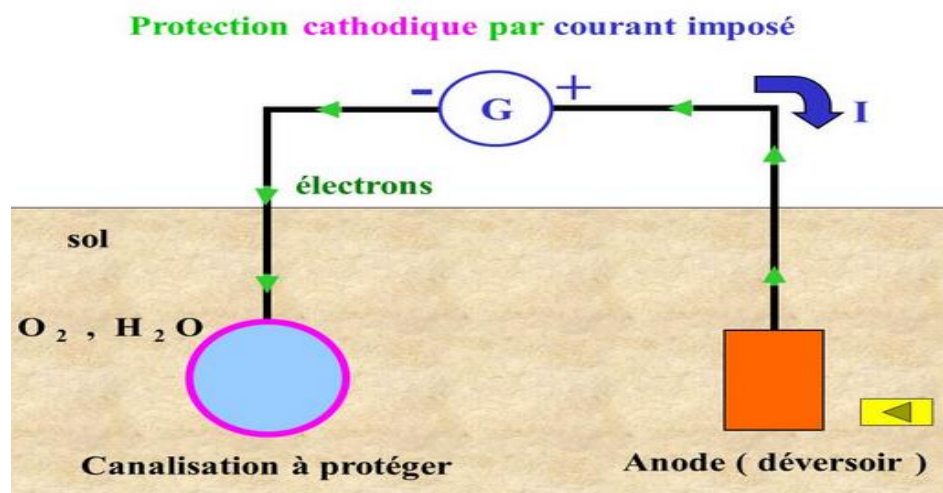
L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec le métal à protéger qui joue le rôle de cathode. L'anode sacrificielle doit avoir un potentiel réversible inférieur à celui du métal à protéger. Les anodes sacrificielles doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- ✓ Avoir un potentiel d'électrode suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le matériau à une valeur suffisante,
- ✓ Elles ne doivent pas se polariser lors du passage du courant. En particulier, les produits de corrosion ne doivent pas former de film adhérent susceptible de modifier la valeur du potentiel,
- ✓ Elles doivent se corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être fortement attaquées en l'absence de courant,
- ✓ Elles doivent avoir une bonne résistance mécanique, une bonne conductibilité, et pouvoir être obtenues facilement dans des formes et des dimensions variées,
- ✓ Elles doivent enfin avoir un coût économiquement supportable.

Dans la pratique, seuls trois matériaux satisfont ces critères : ce sont le zinc, l'aluminium, et le magnésium.

### La protection par courant imposé

Elle implique l'utilisation d'un redresseur. Cette technique offre l'avantage de pouvoir régler la tension ou le courant selon le besoin. Son principe consiste à relier le métal à protéger au pôle négatif d'un générateur de tension continue, le pôle positif étant relié à une électrode sacrificielle ou inerte, placée dans le même milieu électrolytique (Figure I.24.). La tension est fixée à une valeur telle que le potentiel du métal à protéger correspond à son domaine d'immunité.



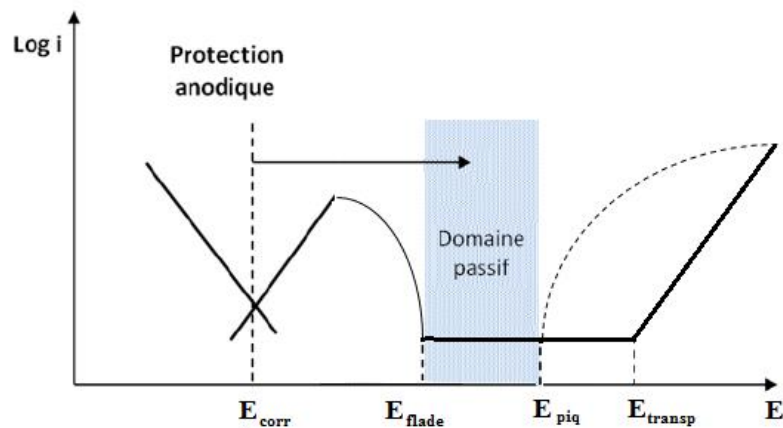
*Figure I.24. : Exemple de protection cathodique.*

*I.7.3.3.2. Protection anodique*

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif  $E_{corr} < E_{pass}$ .

A l'aide d'un générateur de courant, on provoque dans un premier temps la passivation du métal par un courant relativement intense (environ 5A/m<sup>2</sup>), puis on entretient cette passivation par un courant plus faible (<1 A/m<sup>2</sup>). Cette méthode n'est employée que pour les milieux très corrosifs, pour lesquels la protection cathodique nécessite des intensités trop élevées.

Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite qu'une faible densité de courant (Figure I.25.).



**Figure I.25.** : Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à :  $E_{Flade} < E < E_{piq}$ .

où  $E_{Flade}$  est le potentiel de Flade et  $E_{transp}$  est le potentiel de transpassivation et  $E_{piq}$  est le potentiel de piqûration.

**I.7.4. Protection par les inhibiteurs**

Les inhibiteurs de corrosion constituent une solution de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit cependant pas de modifier la nature du milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (mélange de molécules ou molécule isolée) en faible quantité au milieu corrosif, comme l'indique de la norme ISO 8044 : « substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour

son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [2]. La diminution de la vitesse de corrosion est obtenue soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte (en faisant modifier l'interface matériau/milieu) soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, cathodique ou les deux) [29].

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage, etc...) ou plus couramment en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage.

En plus de son mécanisme d'action, un inhibiteur doit avoir certaines propriétés fondamentales.

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques du métal,
- ✓ Être efficace à faible concentration,
- ✓ Ne pas modifier la stabilité des autres espèces présentes dans le milieu,
- ✓ Être stable dans le milieu,
- ✓ Être stable à la température d'utilisation,
- ✓ Être compatible avec les normes de non-toxicité.

Pour rester compétitif par rapport aux autres techniques visant à abaisser ou limiter la corrosion, les inhibiteurs doivent être des substances accessibles et à coût modéré.

#### ***1.7.4.1. Classification des inhibiteurs***

L'efficacité d'inhibition  $E\%$  caractérise la diminution de la vitesse de corrosion due à la présence d'un inhibiteur. Elle dépend, entre autres, de la concentration de l'inhibiteur.

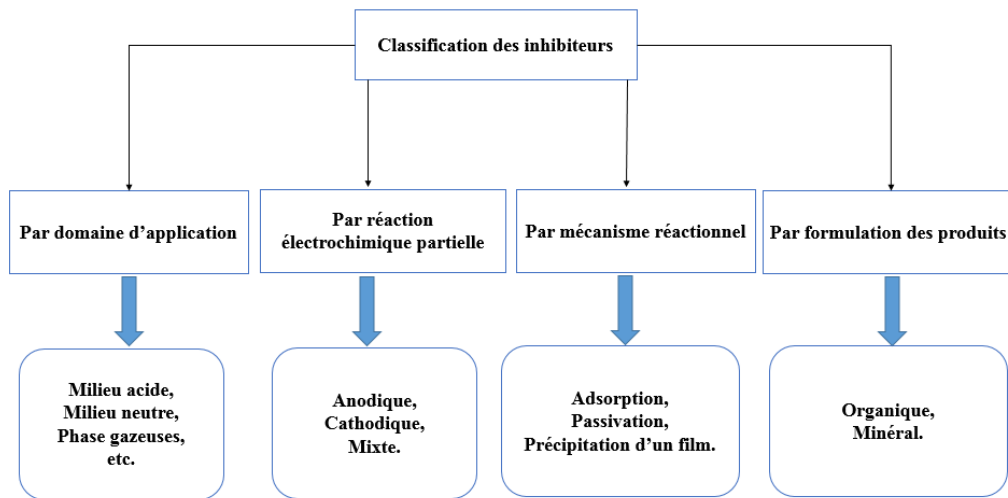
$$E\% = \frac{V_0 - V}{V_0} \quad (12)$$

$V_0$  et  $V$  désignent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (Figure I.26.) :

- ✓ Par domaine d'application,
- ✓ Par réaction électrochimique partielle,
- ✓ Par mécanisme réactionnel,
- ✓ Par formulation des produits.

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classification.



**Figure I.26. :** Classification des inhibiteurs de corrosion.

#### *1.7.4.1.1. Par domaine d'application*

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs, pour milieux acides, sont employés pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement [30].

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques, jouent également un rôle important.

Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, machines, composants électroniques, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique [31].

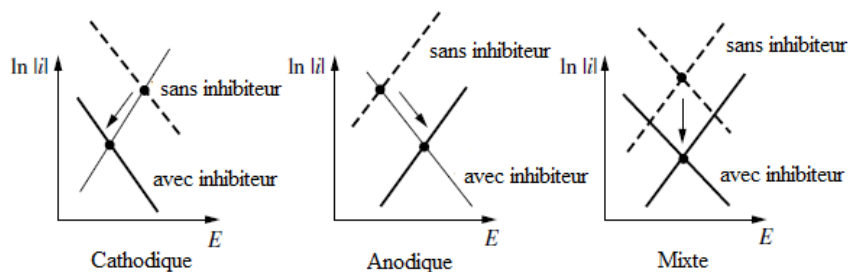
#### *1.7.4.1.2. Par réaction électrochimique partielle*

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs :

- ✓ Les inhibiteurs anodiques,

- ✓ Les inhibiteurs cathodiques,
- ✓ Les inhibiteurs mixtes.

La Figure I.27. montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Stern. Un inhibiteur cathodique, diminue la densité du courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Un inhibiteur anodique, au contraire diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion (inférieur à 85 mV) [32].



**Figure I.27. :** Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique ou mixte.

#### 1.7.4.1.3. Par mécanisme réactionnel

##### ➤ Par adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface naturel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas tous leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en établissant des liaisons avec des molécules et atomes qui se trouvent à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être envisagés : la physisorption et la chimisorption.

La physisorption conserve l'identité aux molécules adsorbées, trois types de forces sont à distinguer :

- ✓ Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur),
- ✓ Les forces de dispersion (London, Van der Waals) toujours présentes,
- ✓ Les liaisons hydrogène dues aux groupements amine ou hydroxyle (c'est une interaction établie entre un élément électronégatif et un hydrogène porté par un élément électronégatif [33]).

La chimisorption c'est de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les doublets libres des atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes. Cependant, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, ce qui favorise une adsorption et/ou formation d'un film protecteur [25].

➤ Par passivation

Les inhibiteurs qui agissant par passivation sont en général considérés comme inhibiteurs minéraux oxydants. Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée du métal et les molécules d'inhibiteur. L'inhibition s'appelle aussi inhibition « d'interphase ». Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une bonne stabilité et une faible porosité.

Ces inhibiteurs provoquent la passivation spontanée du métal, soit en augmentant la valeur du potentiel de corrosion du métal afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur, ou en renforçant la couche d'oxyde/hydroxyde formée naturellement à la surface du matériau. L'ion chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  est considéré comme l'inhibiteur passivant par excellence, mais sa forte toxicité et son caractère cancérigène réduisent notablement son utilisation [34]. Parmi ces inhibiteurs, on peut également citer les tungstates  $\text{WO}_4^{2-}$ , molybdates  $\text{MoO}_4^{2-}$ , les nitrates  $\text{NO}_3^-$  etc. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement leur concentration lors de leur utilisation [35].

➤ Par précipitation d'un film

Ces inhibiteurs agissant par précipitation afin de provoquer la formation d'un film superficiel constitué de complexes organiques ou de sels minéraux peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels de base forte et d'acide faible comme les phosphates, les silicates, les borates, les polyphosphates et les sels de zinc [16].

*1.7.4.1.4. Par la nature des molécules de l'inhibiteur*

Dans la littérature, de nombreuses molécules organiques et minérales sont mentionnées comme inhibiteurs de corrosion.

➤ Les inhibiteurs organiques

Ces inhibiteurs représentent un groupe très important et ils sont promis à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est en relation avec la structure moléculaire, la concentration et les propriétés chimiques de la couche formée.

L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du métal [36]. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus cathodique et anodique. La majorité de ces inhibiteurs ont dans leur structure moléculaire principalement des atomes de soufre, d'azote, ou d'oxygène [37]. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote [38]. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente généralement avec le poids moléculaire de l'inhibiteur [29].

➤ Les inhibiteurs minéraux

Appelés aussi inhibiteurs inorganiques, ces inhibiteurs sont utilisés en milieu alcalin ou neutre mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (cations ou anions) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $XO_4^{n-}$  tels que les phosphates, les silicates, molybdates, les chromates, etc. Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $Zn^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle ( $OH^-$ ). Du fait de leur coût élevé, de la limitation de leurs mécanismes d'inhibition aux sites anodiques, ainsi que de leur toxicité, les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés [39–41].

### **I.7.5. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles**

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que le phosphore, le soufre, l'azote ou l'oxygène dans leur chaîne carbonée ou dans leur système aromatique. Pourtant, la majorité de ces composés anticorrosifs sont toxiques vis-à-vis des êtres humains et de l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, et causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles, qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices contre la corrosion des métaux et des alliages [42].

Les plantes ont été reconnues depuis longtemps comme sources de composés d'origine naturelle. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques, aromathérapeutiques, agroalimentaires, les biocarburants, etc. L'emploi de substances naturelles est intéressant puisque celles-ci sont écologiques, biodégradables, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. De ce fait, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs. Aujourd'hui, plusieurs milliers d'articles traitent des extraits naturels de plantes et des huiles essentielles comme inhibiteurs de la corrosion [34,43–81].

## **I.8. HUILES ESSENTIELLES : GENERALITE, EXTRACTION ET ANALYSES**

### **I.8.1. Historique**

Depuis des millénaires, les huiles essentielles ont été élaborées à partir de plantes aromatiques pour se soigner, pour conjurer le mauvais sort, aromatiser les aliments et les conserver. Elles ont été recommandées également pour le plaisir et la détente que procure leur pratique régulière.

Les huiles essentielles dites aussi huiles volatiles ou éthériques sont des substances liquides odorantes, obtenues à partir du matériel végétal par expression (pression à froid), enfleurage ou extraction, fermentation, mais la méthode de distillation à la vapeur demeure la plus couramment utilisée pour la production commerciale d'huile essentielle [82].

Le terme "huile essentielle" a été inventé au 16<sup>ème</sup> siècle par le médecin suisse Paracelsus von Hohenheim pour désigner le principe actif d'un médicament. De grandes civilisations comme la médecine chinoise ou indienne ont utilisé depuis longtemps les huiles essentielles. Mais la civilisation la plus avancée dans le domaine fut l'Égypte antique, dont la médecine était particulièrement avancée. La conservation des momies étant peut-être l'exemple le plus flagrant. L'extraction des huiles essentielles par distillation a été inventée par Ibn-Sina, médecin arabe qui mit au point l'alambic autour de l'an 1000 [83].

C'est à partir du 13<sup>ème</sup> siècle que les huiles essentielles ont été introduites dans les pharmacies et leurs effets pharmacologiques décrits dans les pharmacopées mais leur utilisation ne semble pas avoir été très répandue en Europe qu'au début du 16<sup>ème</sup> siècle à Londres [84].

Au cours des 19<sup>ème</sup> et 20<sup>ème</sup> siècles, l'utilisation des huiles essentielles en médecine progresse et depuis, l'aromathérapie en tant que médecine naturelle complémentaire, n'a cessé



de gagner du terrain face au « tout chimique » et devient une pratique secondaire par rapport à leur utilisation pour leurs propriétés organoleptiques.

A l'heure actuelle, on compte approximativement 3000 huiles essentielles, dont environ 300 sont réellement commercialisées et destinées principalement à l'industrie des parfums et des arômes. Les huiles essentielles sont aussi largement utilisées pour leurs activités antifongiques, antibactériennes et leurs propriétés insecticides, anticorrosion, etc [85].

### **I.8.2. Définition et caractéristiques**

L'huile essentielle est un produit odorant, généralement de composition complexe, obtenu à partir de matière première végétale botaniquement défini : soit par entraînement à la vapeur (le plus fréquent), soit par distillation sèche, (quelques cas, dont l'huile essentielle de cade utilisée en dermatologie), soit par un procédé mécanique approprié sans chauffage des agrumes (uniquement pour le genre Citrus). (ISO 9235 :2013) [86].

Le terme « huile » revient à sa immiscibilité avec l'eau, sa solubilité dans les solvants organiques et sa nature lipidique. En plus, le terme « essentielle » provient du fait que ces huiles représentent le sang vital de la plante et agissent comme son système immunitaire. Donc ces huiles sont si essentielles à la plante qu'elle ne pourrait survivre sans elles. La majorité des plantes contiennent des huiles essentielles, mais généralement en quantité minime. Seules les plantes aromatiques en produisent en quantité suffisante.

La majorité des huiles essentielles sont des liquides rarement colorés, d'une odeur spécifique, et sont, en général moins denses que l'eau et possèdent des caractéristiques liposolubles et hydrophobes.

Les huiles essentielles appartiennent, le plus souvent, aux familles des conifères (*Sapins, Pin, Cèdre, Cyprès*, etc.), des Apiacées (*Fenouil, Carvi, Cumin, Anis*, etc.), des Lamiacées (*Menthe Poivrée, Thym, Romarins, Lavande*, etc.), des myrtacées (*Girofle, Eucalyptus*, etc.), des rutacées (*Citron, Orange*, etc.), des lauracées comme la *Cannelle* etc. [87].

Les propriétés chimiques des huiles essentielles diffèrent selon que l'essence est extraite de la feuille, de la fleur, de la graine ou des racines. Généralement, les essences extraites des graines et des fleurs sont reconnues pour leur action sur l'ensemble du système digestif, celles extraites des racines sont reconnues pour leur action sur le système nerveux et celles issues des feuilles pour leur bienfait sur la respiration. Les huiles essentielles se conservent dans le réfrigérateur et dans des récipients bien fermés en verre ambré, à l'abri de la lumière et de la chaleur (+4 C°).

Les huiles essentielles sont éventuellement dangereuses et doivent être utilisées avec précautions surtout par voie buccale. En usage interne, les huiles essentielles pures sont le plus souvent agressives pour les muqueuses digestives et buccales.

### **I.8.3. Composition chimique d'une huile essentielle**

La composition chimique d'une huile essentielle est très complexe et soumise à de très nombreuses variables. Connaître avec exactitude les constituants d'une huile essentielle est fondamental, à la fois pour vérifier sa qualité, expliquer ses propriétés et prévoir sa toxicité potentielle [88].

L'analyse de la composition d'une huile essentielle se fait par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Cependant, les huiles essentielles d'un point de vue chimique, sont un mélange varié, très complexe et constitué de plusieurs dizaines de composés. Cette complexité rend souvent difficile la mise en évidence de leurs activités.

La plupart des huiles essentielles comportent un constituant chimique majoritaire, appelé « chimiotype » et qui permet de distinguer une huile essentielle extraite d'une même espèce mais d'une composition chimique différente. En fait, son action est complétée et influencée par des molécules secondaires : c'est l'effet de synergie. Les conditions climatiques, l'altitude, la nature du sol, sont des facteurs parmi d'autres pouvant apporter des variations dans la composition chimique de l'essence en déterminant ses différents chimiotypes. Par exemple, l'huile essentielle du *Thymus vulgaris* est de variabilité chimique largement influencée par l'environnement (sol, pression animale ou humaine, altitude) et le climat (pluviométrie, température, et ensoleillement). En fait, le *Thymus vulgaris* comprend alors 7 chimiotypes différents : thymol, linalol, cinéol, carvacrol, géraniol, thuyanol et terpinéol. En effet, chaque chimiotype étant responsable d'effets qui lui sont propres et qui peuvent parfois se révéler antagonistes [89].

Généralement les constituants des huiles essentielles sont classés en trois groupes provenant de trois voies de biosynthèse :

- ✓ Le groupe des terpénoïdes,
- ✓ Le groupe des phénylpropanoïdes,
- ✓ Le groupe des lipides, issus de la dégradation d'acides gras et de terpènes.

#### **I.8.4. Facteurs de variabilité d'une huile essentielle**

La composition chimique d'une huile essentielle peut varier considérablement selon plusieurs facteurs :

➤ Existence de chimiotypes

Pour une même espèce, on peut rencontrer plusieurs chimiotypes : l'exemple du *Thymus vulgaris* avec ses sept races chimiques est très frappant.

➤ Influence du cycle végétatif

Pour une espèce donnée, la composition chimique d'une huile essentielle peut varier au cours du cycle végétatif. Pour certaines espèces, des variations parfois considérables sont observées.

➤ Effets des facteurs extrinsèques

Les facteurs de l'environnement comme la température, l'altitude, l'humidité relative de l'air, la durée de l'insolation, etc. influent directement sur la proportion des différents constituants d'une huile essentielle, surtout chez les espèces dont les structures sécrétrices sont superficielles (cas des poils sécréteurs des lamiacées). Ainsi, quand la localisation est profonde, la composition chimique et la qualité sont pratiquement constantes. Les conditions de culture (apport en engrais, nature du sol etc.) ont une incidence déterminante sur la qualité et le rendement de l'huile essentielle.

➤ Influence du procédé d'extraction

Il est bien connu que l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation est souvent, d'une composition différente de celle qui existe initialement dans la plante. Ainsi, au cours de l'extraction, les constituants des huiles essentielles connus pour être fragiles, sont soumis aux effets combinés d'un milieu aqueux, de sa température, de son acidité et peuvent subir des conversions chimiques. En effet, les réactions chimiques induites sont diverses et l'hydrolyse des esters reste la plus plausible. Par exemple, on trouve aussi des réarrangements, des racémisations et des isomérisations.

De plus, la composition d'une huile essentielle varie en fonction du temps d'extraction d'où l'importance qu'il y a à prendre en compte l'ensemble des paramètres, de la culture à l'obtention du produit final afin d'assurer la reproductibilité d'une huile essentielle.

Egalement on peut citer d'autres facteurs tels que les traitements préliminaires comme les conditions de transport, la durée de séchage et de stockage du matériel végétal, etc ces facteurs peuvent engendrer une grande variabilité de la composition chimique d'une huile

essentielle. En plus, la composition d'une huile essentielle peut varier considérablement dans une même plante selon les organes (fleur, fruit, feuille, bois, racines).

### **I.8.5. Huiles essentielles dans la plante : localisation, rôles et actions**

Les huiles essentielles peuvent être synthétisées par tous les organes de la plante. On les trouve très souvent dans les feuilles (*Thymus, Menthe, Eucalyptus, Laurier*), bien sûr dans les fleurs (*Lavande, Rose, Oranger*) aussi dans les tiges, les graines, les fruits, rarement dans les organes souterrains (racines et rhizomes), et même dans les écorces et le bois (*Cannelle, Bois de Rose*).

Les huiles essentielles sont stockées dans les trichomes glandulaires, les cellules épidermiques, les cellules sécrétrices, les cavités, ou les canaux [90].

Dans la culture, les huiles essentielles jouent un rôle défensif important dans la protection des plantes contre les prédateurs. Cependant, l'homme et certains insectes sont les rares êtres vivants à être attirés par l'odeur des plantes aromatiques. En effet, les spécialistes considèrent les huiles essentielles comme des sources de signaux chimiques permettant à la plante de réguler ou contrôler son environnement. Par exemple, action répulsive sur les prédateurs, attraction des insectes pollinisateurs, inhibition de la germination des graines, voire communication entre les végétaux (émission de signaux chimiques signalant la présence d'animaux herbivores par exemple) [89].

Généralement, les huiles essentielles possèdent de nombreuses activités biologiques. La description de quelques-unes des principales propriétés thérapeutiques observées lors de l'utilisation des huiles essentielles sont :

#### **I.8.5.1. Action antibactérienne**

Il s'agit du domaine le mieux étudié. En effet, cette propriété des huiles essentielles fait partie des plus connues et des plus utilisées. D'ailleurs, nombreux sont ceux et celles qui assimilent aromathérapie et thérapie anti-infectieuse naturelle. Un grand nombre d'huiles essentielles ont déjà été étudiée sur une large gamme de bactéries différentes (Gram - du genre *E coli*, Gram + type "coque", *Staphylococcus Aureus*, *Salmonella Enteritidis*, etc. [91,92]).

Les mécanismes d'action anti bactérien des huiles essentielles sont relativement bien connus. Une des possibilités d'action est l'inhibition de la production par les bactéries des toxines responsables du déclenchement des processus infectieux. Une autre possibilité d'action est la génération de lésions irréversibles sur la membrane des cellules bactériennes qui induisent

des pertes de matière (cytoplasmique), pertes de sels, perte de substrats énergétiques (glucose), amenant directement à la lyse de la bactérie (cytolyse) et donc à sa mort [93].

#### ***I.8.5.2. Action antifongique***

Le mot "fongi" regroupe les champignons et levures. Contrairement aux bactéries, ce sont des organismes unicellulaires pourvus d'un noyau. En fait, les modes d'actions antifongiques sont assez semblables à ceux décrits pour les bactéries. Toutefois, il faut y ajouter deux phénomènes supplémentaires inhibant l'action des levures : le blocage de la production d'énergie des levures ("phénomène de respiration") et l'établissement d'un gradient de pH [94].

#### ***I.8.5.3. Action antivirale***

Les virus sont très sensibles aux molécules aromatiques contenues dans les huiles essentielles, ce qui confère à ces dernières la capacité de combattre certaines pathologies virales. Les huiles essentielles arrêtent le développement des virus et facilitent l'élimination du mucus tout en stimulant le système immunitaire [95].

Des molécules appartenant à de nombreuses familles chimiques ont révélé leur activité antivirale comme les monoterpénols, les monoterpénals (aldéhydes terpéniques), les cétones et les aldéhydes comme exemple [96]. Différentes études citées dans la littérature, montrent qu'à de faibles concentrations entre 0.1 % et 1 %, les huiles essentielles sont capables de détruire les particules virales en culture, ce que ne peuvent parvenir à faire les drogues synthétiques fabriqués jusqu'à maintenant [97].

#### ***I.8.5.4. Action antiparasitaire***

Les parasites sont des organismes vivants qui vivent en interaction avec un autre organisme (l'hôte) [98]. Deux grands types de parasites sont influencés par l'action des huiles essentielles [99] :

##### ***I.8.5.4.1. Les parasites internes***

Trois familles de molécules aromatiques contenues dans certaines huiles essentielles sont capables d'avoir une activité vermicide : les cétones terpéniques, les phénols et les aldéhydes aromatiques. Ces molécules sont très puissantes et sont également dotées d'une toxicité certaine pour l'homme comme pour l'animal. Il est donc extrêmement important de bien respecter la durée du traitement ainsi que les doses d'huiles essentielles ingérées.

#### *I.8.5.4.2. Les parasites externes*

Les huiles essentielles sont d'une efficacité excellente contre les parasites externes. Leur mode d'action est double : certaines molécules aromatiques (cétones terpéniques, phénols méthylethers ou lactones sesquiterpéniques, etc.) agissent en générant une paralysie des parasites suivis de leur mort et d'autres (oxydes terpéniques et dérivés phénoliques) détruisent les parasites en "brûlant" leur système respiratoire. En effet, leur mécanisme d'action est très similaire à celui des drogues chimiques disponibles actuellement, sauf qu'elles n'induisent que peu d'effets secondaires et de toxicité.

#### *I.8.5.5. Action immunostimulante*

Des molécules comme le linalol, le géraniol, ou l'alpha-terpinéol, présentes dans certaines huiles essentielles, sont capables d'augmenter la teneur en immunoglobulines en induisant une stimulation importante du système immunitaire. Une étude a évalué l'effet de l'huile essentielle de *Origanum Vulgaire* comme agent immuno stimulant non spécifique chez des porcs [100]. Il a été relevé que l'huile essentielle a amélioré la croissance chez les porcs et avait des effets immuno stimulateurs non spécifiques sur les cellules immunitaires porcines.

#### *I.8.5.6. Action anti-inflammatoire*

L'inflammation peut être définie comme une réaction globale, non spécifique mais bénéfique aux tissus suite à une blessure [101]. En effet, l'inflammation est un processus complexe initié soit par un foyer infectieux, soit par un traumatisme (musculaire, circulatoire, articulaire etc.). Le premier mode d'inflammation appelé immuno-modulante, il peut être enrayé par l'élimination de la cause de l'inflammation, c'est-à-dire l'agent infectieux. Cette action va diminuer la réaction immunitaire et donc réduire la réaction inflammatoire.

Le second mode d'action anti inflammatoire stipule que certaines huiles essentielles agissent directement sur les foyers inflammatoires par transfert de charges électroniques. Par exemple, dans le cas de foyers inflammatoires chauds dans lesquels se trouvent un surplus de charges "positives", certaines molécules appelées "négativantes" vont céder des charges négatives afin de compenser l'excès de charges positives présente et diminuer ainsi l'inflammation. Il s'agit dans ce cas, des huiles essentielles contenant des sesquiterpènes, des esters ou des aldéhydes terpéniques.

Le troisième et le dernier mode d'action anti-inflammatoire peut s'expliquer dans certains cas par la possibilité de certaines huiles essentielles de générer un échauffement local. Cette dernière action accélère localement l'apport de flux sanguin et l'arrivée des globules

blanches et des leucocytes, ce qui conduit ainsi à une réduction de l'inflammation. Ce mode d'action est celui des aldéhydes terpéniques. En plus, un effet anti-inflammatoire peut également être généré grâce à certains monoterpènes cycliques qui peuvent activer certaines glandes endocrines comme les glandes surrénales, en particulier celles à l'origine de la production des glucocorticoïdes comme la cortisone, le cortisol et la corticostérone à effets anti-inflammatoires. La production d'un excès de ces anti-inflammatoires stéroïdiens par les glandes surrénales sera également à l'origine des effets secondaires qui pourraient apparaître lors d'une utilisation trop fréquente de ces huiles (réduction de la masse musculaire, réduction de l'activité immunitaire, acidité gastrique, décalcification, etc.).

#### ***1.8.5.7. Action antalgique et antispasmodique***

Certaines huiles essentielles parviennent à lutter contre la douleur à travers divers mécanismes :

- ✓ Le chauffage pour accélérer la circulation sanguine par un effet vaso-dilatateur et faciliter l'évacuation des toxines à l'origine de la douleur. Un cas exemplaire est celui des huiles essentielles de *Clou de Girofle*.
- ✓ Le refroidissement brusque qui crée une sorte d'anesthésie. C'est le mode d'action des huiles essentielles de *Menthes*.
- ✓ Action musculotrope et neurotrope directe.
- ✓ Action calmante et sédative [93].

Des huiles essentielles (notamment associées aux massages) pourraient avoir une action de relaxation et de détente. Les mécanismes réels de ces effets ne sont actuellement pas très bien connus, mais elles agissent probablement au niveau du système nerveux. Les esters et les aldéhydes terpéniques contenus surtout dans certaines huiles essentielles comme la *Camomille* et la *Verveine Citronnée* sont les plus aptes à exercer ce type d'effet calmant [102,103]. En outre, les alcools monoterpéniques jouent un rôle d'équilibrage du système nerveux dont les molécules agissent comme calmantes ou stimulantes en fonction de l'état de l'individu. C'est le cas du linalol (*Lavande*) qui est préconisée en massage pour faciliter l'endormissement et mieux gérer les problèmes d'insomnie.

#### ***1.8.5.8. Action bronchodilatatrice, expectorante mucolytique***

Les lactones sesquiterpéniques et les cétones terpéniques contenues dans certaines huiles essentielles sont les seules responsables de l'action mucolytique. Ces molécules allient puissance d'action et sécurité d'emploi.

Pour les effets bronchodilatateurs et expectorants, la molécule la plus connue est certes l'eucalyptol qu'on trouve souvent en forte concentration dans un grand nombre d'huiles essentielles (*Romarin, Myrte, Eucalyptus Radié* etc.).

#### **I.8.5.9. Action Antiseptiques**

Les molécules aromatiques sont capables de détruire les germes infectieux, et de s'opposer à leur prolifération tant dans les organismes vivants que dans l'environnement. Dans ce dernier cadre, outre les aldéhydes particulièrement actifs sur les bactéries sporulées, les terpènes sont réputés pour leurs propriétés désinfectantes atmosphériques.

En ce qui concerne la désinfection des locaux recevant des malades, en particulier les salles de réanimation et les chambres de malades contagieux, on peut faire appel aux huiles essentielles phénolées sous forme d'aérosols.

Les alcools associés au cinéole, comme c'est le cas de l'huile essentielle d'*Eucalyptus*, sont intéressants en période hivernale pour l'assainissement de l'air des habitations [96].

#### **I.8.6. Huiles essentielles : toxicité et effets indésirables**

L'emploi de certaines huiles essentielles en médecine thérapeutique doit se faire avec prudence. Bien qu'aucune preuve n'existe en faveur de l'efficacité réelle des huiles essentielles, celles-ci restent des produits à employer avec beaucoup d'attention et modération.

La bonne utilisation des huiles essentielles nécessite donc, la connaissance des précautions d'emploi et des effets indésirables. La toxicité des huiles essentielles varie d'une huile à une autre et dépend fortement de la sensibilité de l'utilisateur. L'effet allergisant est dû à certaines molécules comme le cinnamaldéhyde ou à l'usage abusif et prolongé d'une huile essentielle non diluée. A titre d'exemple, l'emploi des huiles essentielles contenant des terpènes est déconseillée aux personnes allergiques.

Par voie buccale, les huiles essentielles sont très dangereuses et doivent être utilisées avec beaucoup de précautions, par exemple une tisane de *Sauge officinale* est sans danger mais une toute petite dose d'huile essentielle de *Sauge officinale* peut provoquer des convulsions qui rappellent l'épilepsie. Ainsi, il faut aussi savoir que certaines molécules des huiles essentielles sont caustiques comme l'origan, alors que d'autres comme les propényl et allyl-phénols sont potentiellement cancérigènes.

Le marché des huiles essentielles est actuellement en pleine expansion. Cependant, même aux pays développés, il n'existe pas de réglementation concernant l'utilisation de ces huiles, que ce soit au niveau des médicaments, des cosmétiques et même de l'alimentaire.

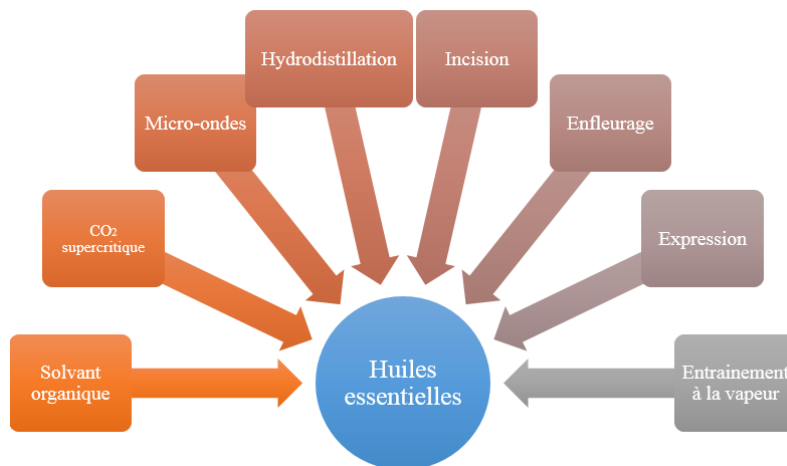


Les experts européens de santé publique et des produits cosmétiques tiennent à attirer l'attention du consommateur, à travers des règles et des recommandations encadrant l'utilisation et la commercialisation de ces produits particuliers, sur le fait que la nature fournit des substances douées d'une grande activité qui, par conséquent, peuvent présenter elles aussi une certaine nocivité.

### **I.8.7. Méthodes d'obtention des huiles essentielles**

L'extraction des huiles essentielles à partir de la matière végétale peut être réalisée au moyen de nombreux procédés, basés sur des techniques récentes : extraction par ultra-sons ou sous irradiation micro-ondes ou plus anciennes : distillation, expression, incision ou enfleurage [104].

En effet, la distillation reste la méthode la plus utilisée du fait qu'elle est facile à mettre en œuvre. La Figure I.28. regroupe les différentes voies d'extraction des huiles essentielles.



**Figure I.28. : Modes d'obtention des huiles essentielles.**

#### **I.8.7.1. Hydrodistillation**

C'est la technique la plus répandue et la plus simple. Elle consiste à immerger la matière végétale directement dans l'eau, puis l'ensemble est porté à ébullition. L'opération est généralement conduite à pression atmosphérique. Les vapeurs formées sont condensées par un système de réfrigération par courant d'eau froide.

Lors de la distillation des huiles essentielles, plusieurs phénomènes sont à la base d'échanges de matière entre les phases solide, liquide et vapeur, d'où l'influence d'un grand nombre de paramètres (durée d'extraction, quantité du matériel végétal et son état...) sur la qualité et le rendement de la production de ces huiles essentielles.

L'hydrodistillation peut être réalisée avec ou sans retour d'eau dans le ballon. Ce recyclage est dit cohobage et le système conçu pour l'opération est appelé Clevenger (Figure I.29.). Son intérêt majeur réside dans l'utilisation du système de cohobation permettant une distillation en continue sans modifier la quantité en eau du ballon.



**Figure I.29. : Montage d'hydrodistillation.**

L'hydrodistillation est basée sur un chauffage qui provoque l'éclatement des cellules végétales et la libération des huiles essentielles. Les composés volatils sont aussitôt évaporés et forment avec la vapeur d'eau, un mélange azéotropique (eau + huile essentielle). Ce dernier distille à une température voisine de 100 °C à pression atmosphérique en dépit des températures d'ébullition très élevées des différents constituants des huiles essentielles. Les vapeurs sont refroidies et condensées dans l'essencier. Après condensation et par différence de densité, se forme un système hétérogène constitué de deux phases, l'une aqueuse et l'autre organique (souvent c'est la phase supérieure) représentant l'huile essentielle.

#### ***1.8.7.2. Entraînement à la vapeur d'eau***

Dans ce type de distillation, la matière végétale est traversée par un courant de vapeurs d'eau qui va tirer les substances volatiles hydrophobes. Après condensation, la séparation se fait par décantation. Cette méthode apporte une amélioration à la qualité d'huile essentielle en minimisant les altérations hydrolytiques.

#### ***1.8.7.3. Distillation par les solvants organiques***

Certaines huiles essentielles ont une densité voisine de l'eau et le procédé par distillation à la vapeur d'eau ne peut être dans ce cas utilisé. Le principe consiste à faire macérer la matière végétale dans le solvant pour faire passer les substances odorantes dans le solvant.

#### *1.8.7.3.1. Forane 113*

Le Forane 113 (F<sub>2</sub>CCl-CCl<sub>2</sub>F) permet d'extraire un mélange d'huile lipidique et d'huile essentielle en même temps, ce qui permet de valoriser doublement la plante.

#### *1.8.7.3.2. Solvants issus du pétrole*

Ce moyen met en œuvre des solvants organiques comme l'hexane, le pentane et l'heptane. Il est réservé aux huiles essentielles ayant une densité voisine de celle de l'eau.

#### *1.8.7.3.3. Dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>*

Dans l'extraction par le dioxyde de carbone supercritique ou liquide, un courant de CO<sub>2</sub> à forte pression fait éclater les poches à essence. Cette méthode est meilleure que l'hydrodistillation en termes d'économie d'énergie, de coût, de qualité et de rendement du produit obtenu du fait que le dioxyde de carbone est incolore, inodore, ininflammable et non toxique [105].

#### *1.8.7.4. Distillation assistée par micro-ondes*

Ces techniques récentes offrent plusieurs avantages significatifs par rapport aux techniques classiques. En effet, elles nécessitent un volume moindre de solvant et un temps de chauffage réduit, ce qui évite la perte et la dégradation des composés thermosensibles et volatils. Ainsi, elles conduisent à des rendements plus élevés [106].

##### *1.8.7.4.1. Extraction par micro-ondes*

L'extraction par micro-ondes consiste à chauffer l'extractant (eau ou solvant organique) mis en contact avec la matière végétale sous l'énergie micro-ondes ce qui permet un chauffage homogène [107]. Ce nouveau procédé d'extraction permet des gains de temps et d'énergie considérables [108].

#### *1.8.7.5. Enfleurage*

L'enfleurage est une technique assez difficile. Elle date de l'antiquité égyptienne et est basée sur la forte affinité des molécules odorantes pour les graisses. Elle est réservée principalement aux organes fragiles que sont les fleurs (*Jasmin, Tubéreuse, Violette* etc.). Celles-ci sont étalées délicatement sur des plaques de verre enduites d'une mince couche de graisse et l'on superpose ces plaques sur des châssis de bois. Les substances volatiles diffusent et sont absorbées par la couche de graisse. Ensuite, ces graisses sont épuisées à l'alcool. Ce procédé a tendance à disparaître car il nécessite une forte main-d'œuvre.

#### ***I.8.7.6. Expression***

L'expression ou pression à froid est une technique spécifique à l'extraction des huiles essentielles des agrumes : mandarines, oranges, citrons etc. C'est une méthode assez simple qui consiste à briser mécaniquement par abrasion les poches à essence localisées au niveau du péricarpe ou de l'écorce du fruit pour en recueillir le contenu.

#### ***I.8.7.7. Incision***

C'est une opération peu fréquente. Il suffit de fondre l'écorce des arbres pour en recueillir le suc comme par exemple le caoutchouc de l'arbre hévéa.

### **I.8.8. Principaux domaines d'application**

En raison de leurs diverses propriétés, les huiles essentielles sont devenues une matière d'importance économique considérable avec un marché en plein essor. En outre, elles sont commercialisées et présentent un grand intérêt dans divers secteurs industriels comme en pharmacie par leurs pouvoirs antidiabétique, antispasmodique, analgésique, antiseptique, apéritif, etc. En alimentation, par leur activité anti-oxydante et leur effet aromatisant. En parfumerie et en cosmétique par leurs propriétés odoriférantes et aussi en métallurgie en tant qu'inhibiteurs de la corrosion.

#### ***I.8.8.1. Pharmacie***

Les essences issues des plantes sont utilisées en grande partie sous la forme de préparations galéniques et dans la préparation d'infusion (*Thymus, Menthe, Verveine*, etc.). Plus de 40 % de médicaments sont à base de composants actifs de plantes. Par exemple, le gastralgine est un digestif anti-acide qui se compose d'huile essentielle de *carv* [89].

De même, elles permettent par leurs propriétés aromatisants de masquer l'odeur désagréable de médicaments absorbés par voie orale. Aussi, beaucoup de médicaments vendus en pharmacie sont à base d'huiles essentielles comme par exemple les crèmes, les collyres, les élixirs etc.

#### ***I.8.8.2. Aromathérapie***

L'aromathérapie est une forme de médecine alternative dans laquelle les huiles essentielles ont une grande importance car elles induisent de nombreux effets curatifs. Ainsi elles s'utilisent de plus en plus dans diverses spécialités médicales telles que : la rhumatologie, la masso-kinésithérapie, la podologie, l'acupuncture, l'ostéopathie, ainsi qu'en esthétique [89].

### ***I.8.8.3. Agro-alimentaire***

En vertu de leurs propriétés aromatisants et antiseptiques, les huiles essentielles sont utilisées quotidiennement dans les préparations culinaires (*Thym, Laurie, Rail*, etc). Elles sont également très prisées en confiserie (chocolat, bonbons, etc) et en liquoristerie (boissons anisées, kummel). Leur pouvoir antioxydant nous permet de conserver les aliments en évitant les moisissures, un cas exemplaire est celui de conservation du smen (fermentation du lait naturel) qui utilise certaines huiles essentielles comme le *Thymus* ou le *Romarin*.

### ***I.8.8.4. Parfumerie et cosmétologie***

Les huiles essentielles sont recherchées dans l'industrie des cosmétiques et des parfums en raison de leurs propriétés odoriférantes. L'industrie de la parfumerie consomme d'importants tonnages d'essences (60 %) en particulier celles de violette, de jasmin, de rose, de verveine, etc.

En plus, les huiles essentielles sont aussi consommées en cosmétologie pour parfumer les produits cosmétiques : les crèmes solaires, les shampoings, les dentifrices, les rouges à lèvres, les savons, etc. Ainsi, les produits d'hygiène, détergents et lessives par exemple, consomment eux aussi beaucoup d'huiles essentielles pour masquer les odeurs (souvent peu agréables) des produits purs.

## **I.8.9. Identification des constituants dans les huiles essentielles**

Les produits naturels d'origine végétale comme les huiles essentielles sont de nos jours très recherchés. Ainsi, ils se présentent sous forme d'un mélange complexe constitué de plusieurs dizaines voire d'une centaine et plus de composés à proportions variables. Ces huiles essentielles présentent un grand intérêt comme matière première destinée à différents secteurs d'activité tels que la cosmétique, l'agroalimentaire, la pharmacie, la parfumerie et la métallurgie. En effet, dans le domaine industriel, les molécules qui peuvent en être isolées (composés purs), dans la plupart des cas, optiquement actives, constituent des substrats intéressants pour l'étude de la corrosion et pour l'hémi synthèse de produits pharmaceutiques, de substances odorantes, de vitamines, etc. Cependant, si le contrôle des huiles essentielles se fait simplement par extraction, les pharmacopées exigent la détermination de certaines constantes physicochimiques tels que : pouvoir rotatoire, indice de réfraction, densité relative, point de solidification, indices d'acide, indice de peroxyde, dosage de l'eau, etc. D'autre part, elles exigent aussi l'analyse de l'huile essentielle par les techniques chromatographiques [89].

Quel que soit le secteur concerné, l'analyse des huiles essentielles reste une étape indispensable qui, malgré les développements croissants des méthodes analytiques

d'identification et de séparation, demeure une opération délicate nécessitant la mise en œuvre de plusieurs techniques.

### ***1.8.9.1. Techniques d'analyse d'une huile essentielle***

#### ***1.8.9.1.1. Chromatographie en phase gazeuse (GC)***

La Chromatographie en Phase Gazeuse (GC) est une technique d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. En effet, c'est la technique de séparation la plus utilisée dans le domaine des huiles essentielles, car elle permet d'effectuer la séparation des constituants à partir d'échantillons de l'ordre microgramme. Les avancées technologiques réalisées dans le domaine des colonnes capillaires, des phases stationnaires et des détecteurs (DIF) ont contribué à rendre la GC incontournable pour l'analyse des huiles essentielles. De plus, la GC présente plusieurs avantages à savoir : une mise en œuvre facile, des résultats fiables, un temps d'analyse assez court, et une automatisation possible du processus [127].

Afin de compléter l'analyse et déterminer la composition chimique exacte d'une huile essentielle, les chromatographes sont souvent couplés à d'autres appareils analytiques, particulièrement avec la Spectrométrie de Masse (MS). La technique est basée sur la séparation des constituants de l'huile essentielle à l'aide de la GC et leur identification via MS en comparant les valeurs des résultats spectraux avec celles de produits de référence appartenant à une banque contenant plusieurs bibliothèques de spectres.

De même, de par sa complémentarité à l'égard des autres techniques d'analyse, un couplage de la GC avec FTIR s'avère parfois indispensable. En outre, ces techniques d'analyse permettent d'une part d'identifier et de quantifier des molécules déjà connues et dont les données spectrales sont citées dans les banques de référence, et d'autre part d'élucider la structure de molécules non encore décrites.

#### **Principe de fonctionnement du GC/MS**

L'analyse débute à l'instant où on introduit une très petite quantité de l'huile essentielle, en tête de la colonne via une micro seringue qui va traverser une pastille en caoutchouc, appelée septum, pour se retrouver dans une petite chambre en amont de la colonne appelée injecteur, qui a deux fonctions de le porter à l'état de vapeur et de l'amener dans le flux gazeux (gaz vecteur ou phase mobile) en tête de la colonne (Figure I.30.).

La colonne se présente comme un tube de faible section enroulée sur elle-même contenant la phase stationnaire, d'une longueur qui s'étale entre de 1 à plus de 100 mètres

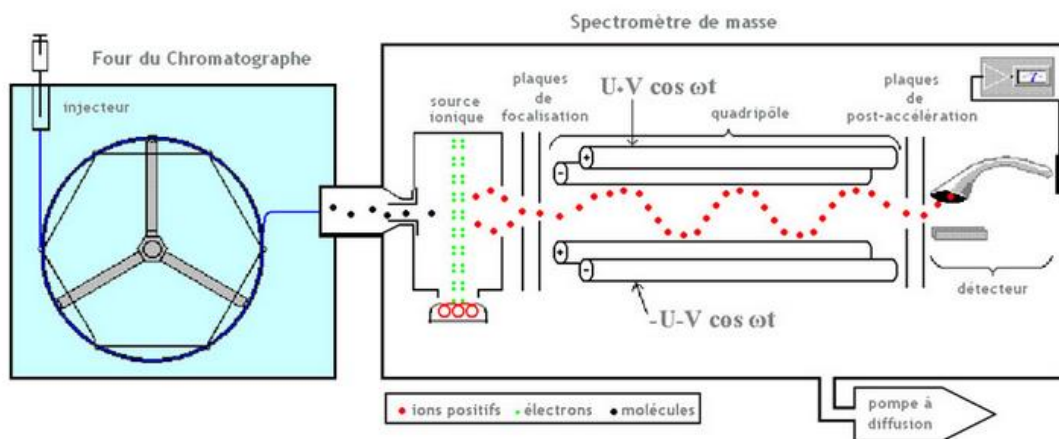
suivant les cas, et qui est placés dans une enceinte thermostatée afin de contrôler la température. Chaque colonne peut servir à des milliers d'injections successives [127].

A la sortie de la colonne (phase stationnaire), les différentes molécules de l'huile essentielle entrent en collision avec un flux d'électrons et sont ionisées. Cependant, il existe deux modes d'ionisation : l'ionisation par impact électronique (IE) et l'ionisation chimique (IC).

Pour le première mode d'impact électronique, le spectromètre de masse bombarde les molécules en phase vapeur avec un faisceau d'électrons de haute énergie (de l'ordre de 70 eV) provoquant leur ionisation et leur fragmentation, après il enregistre le résultat sous forme d'un spectre d'ions positifs ayant été séparés selon leur rapport ( $\frac{m}{z}$ ). Les spectres de masse ainsi obtenus sont comparés avec ceux des produits de référence [128].

Les ions moléculaires sont focalisés et accélérés grâce aux plaques de focalisation (Figure I.30.). Ils entrent avec la même vitesse dans l'analyseur de masse très fréquemment un quadripôle. Ce dernier est constitué de quatre barres cylindriques qui permettent de stabiliser les trajectoires des cations ensuite pour les séparer en fonction du rapport masse/charge ( $\frac{m}{z}$ ).

A la sortie du quadripôle, les cations séparés et accélérés par les plaques de post-accelération, doivent être détectés. Les détecteurs usuels sont les channeltrons, qui transforment les impacts ioniques en signaux. L'ordinateur enregistre les signaux visualisés sous forme de pics d'intensités variables, range sur une échelle de masses en effectuant un tracé du chromatogramme [127].



**Figure I.30. :** Principe de fonctionnement d'un CPG/SM.

### **I.8.10. Les inhibiteurs naturels de corrosion à travers l'histoire contemporaine**

L'emploi de substances naturelles en tant qu'inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges, graines, et feuilles séchées) de Chélidoine (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisées dans un bain de décapage H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [109]. En 1964, les tanins et leurs dérivés sont utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques [110]. En 1972, Marangoni et Stephanelli rapportent l'emploi des extraits de colle, de la gélatine et du blé pour inhiber la corrosion du fer dans les milieux acide [111]. Après cette année, la majorité des travaux qui traitent l'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et des alliages en milieu aqueux ont favorisé l'émergence d'un grand nombre de composés synthétiques. Mais face, à la toxicité de la plupart d'entre eux, seule l'utilisation d'extraits de plantes communes est étudiée. Par la suite, en 1981, Srivastava et al. [112] ont étudié le pouvoir inhibiteur des différentes plantes sur la corrosion de l'aluminium et de l'acier en milieu acide et neutre. Les résultats montrent que *Argemone mexicana*, *Calotropis procera*, *carotte* et *ail* se sont révélés être des inhibiteurs efficaces de l'acier dans le milieu neutre, tandis que le *tabac*, le *poivre noir*, la *graine de ricin*, la *gomme d'acacia* et la *lignine* sont de bons inhibiteurs de l'acier en milieu acide. Pour l'aluminium en milieu acide, le *tabac*, la *lignine* et le *poivre noir* étaient des inhibiteurs efficaces.

Un an après, Saleh et al. [113] ont réalisé une étude sur l'effet d'inhibition de l'extrait aqueux des feuilles *Aloe vera*, d'*Opuntia ficus indica*, d'écorces d'*Orange*, de *Mangues* et de *Grenade* sur la corrosion de l'aluminium, l'acier, du zinc et du cuivre dans les milieux HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en utilisant les techniques gravimétrique et de polarisation. D'après cette étude, il a été montré que les extraits d'écorces de *Mangue* sont les plus efficaces contre la corrosion pour le zinc et pour l'aluminium. Ainsi les extraits d'écorces de *Grenade* sont beaucoup plus appropriés à la protection du cuivre. De plus, il a été rapporté que les extraits naturels sont plus efficaces lorsqu'ils sont utilisés en milieu acide hydrochlorique qu'en milieu acide sulfurique.

En 1985, Zucchi et al. [114] rapportent l'utilisation de divers extraits de plantes sur la dissolution de l'acier doux dans les solutions de HCl 1 N, en utilisant les techniques gravimétrique et électrochimiques. Les extraits étudiés étaient *Poinciana pulcherrima*, *Papaia*, *Cassia occidentalis*, *Calotropis procera B*, *Datura stramonium*, *Papaia sap*, *Azydracta indica*, *Auforpio turkiale*. Il a été constaté que tous les extraits, sauf ceux d'*Auforpio turkiale* et *Azydracta indica* réduisent la corrosion de l'acier avec une efficacité de 88 % à 96 % dans HCl 1 N et avec une efficacité légèrement inférieure dans HCl 2 N. Il a été montré que cet



inhibiteur est de type mixte. Ainsi, les chercheurs justifient le mécanisme d'inhibition par l'action des produits issus de l'hydrolyse des protéines contenue dans les extraits.

Par la suite, en 1993, Pravinar et al. [115] ont étudié l'effet d'inhibition de l'extrait aqueux des feuilles d'*Eucalyptus* sur la corrosion du cuivre et de l'acier dans une solution HCl 1 M. Il a été conclu que l'extrait d'*Eucalyptus* est un inhibiteur mixte, avec une efficacité d'inhibition qui croît avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et diminue fortement avec l'augmentation de la température.

L'extrait aqueux des feuilles de *Romarin* a été étudié en tant qu'inhibiteur de la corrosion pour l'alliage Al-2.5 Mg dans une solution de NaCl à 3% par Kliskic et al. (2000) [116]. Les résultats ont montré que l'extrait aqueux s'adsorbe sur l'alliage selon l'isotherme de Freundlich. Les courbes de polarisation montrent que l'extrait agit comme un inhibiteur de type cathodique.

L'extrait aqueux d'*Opuntia* a été évalué comme inhibiteur de corrosion pour l'aluminium en HCl 2 M par El-Etre (2003) [117]. L'effet inhibiteur de l'extrait a été étudié en utilisant les techniques de perte de masse, de thermométrie, d'évolution de l'hydrogène et de polarisation. Il a été conclu que l'extrait aqueux agit comme un bon inhibiteur de corrosion de l'aluminium dans une solution HCl 2 M. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de concentration de l'extrait. Il a été montré que l'action d'inhibition est effectuée par l'intermédiaire de l'adsorption des composés d'extrait sur la surface de l'aluminium. Ainsi, le processus d'adsorption est spontané et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

En 2004, Chetouani et al. [118] rapportent l'utilisation d'huile de *Jojoba* sur la corrosion du fer dans HCl 1 M. Il a été constaté que l'efficacité de l'inhibition de la corrosion a augmenté avec la concentration de l'huile de *Jojoba* pour atteindre 100 % d'inhibition à seulement 0,51 g L<sup>-1</sup> d'huile *Jojoba*, indiquant que l'huile végétale était un excellent inhibiteur de corrosion. Ainsi, l'effet de température sur le comportement de corrosion du fer indique que l'efficacité d'inhibition de l'huile de *Jojoba* a diminué très légèrement avec l'augmentation de la température.

Chaieb (2005) et al. [119] ont étudié l'effet de l'*Eugénol* et son dérivé (acétyléugénol) extraits du giroflier (*Eugenia caryophyllata*), pour la corrosion de l'acier dans HCl 1 M. L'efficacité d'inhibition s'est révélée augmenter avec la teneur en acétyléugénol pour atteindre 91 % à 0,17 g L<sup>-1</sup>. Ainsi, les composés de l'*Eugénol* agissent comme des inhibiteurs de type mixte sans modifier le mécanisme de réduction d'hydrogène. L'effet de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier indique que l'efficacité d'inhibition de la substance naturelle augmente avec l'augmentation de la température.

En 2006, l'effet de l'huile essentielle d'*Armoise* [120] sur la corrosion de l'acier en milieu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  2 M a été étudié dans la gamme de température allant de 25 à 80 °C. Les résultats obtenus montrent clairement que l'huile essentielle diminue le taux de corrosion de façon assez significative. Il a été constaté que l'efficacité d'inhibition augmente avec la température, en conséquence pour 10 g L<sup>-1</sup> le taux d'inhibition observé est de 95 % à 298 K et de 99 % à 353 K. Ainsi l'adsorption de l'huile essentielle à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. Des résultats similaires ont été constatés avec l'huile d'*Armoise* en milieu HCl [121].

L'effet d'extraits de feuilles de *Occimum viridis* (2006) sur la corrosion de l'acier en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M et HCl 2 M a été étudié à 333 et 303 K [122]. Les résultats obtenus révèlent que les extraits inhibent le processus de corrosion aussi bien en milieu acide sulfurique que chlorhydrique et que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration. Les effets de synergie obtenus en présence des halogénures à savoir KI, KBr et KCl, augmentent l'efficacité d'inhibition d'une façon remarquable. L'effet de température a révélé une diminution de l'efficacité d'inhibition avec l'augmentation de la température. De plus l'énergie d'activation augmente en présence de l'extrait par rapport au blanc, ce qui suppose qu'il y a un phénomène de physisorption des espèces cationiques, soit responsable du comportement d'inhibition observé.

En 2009, Zerga et al. [123] ont étudié l'effet inhibiteur de l'huile essentielle de *Lavande* sur l'acier doux dans HCl 1 M. L'effet inhibiteur a été étudié par des mesures gravimétrique et le couplage des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). Les mesures stationnaires montrent que l'huile essentielle de *Lavande* agit essentiellement sur la branche cathodique. Ainsi, l'huile essentielle réduit considérablement la densité de courant de corrosion. L'efficacité protectrice augmente avec la quantité additionnelle de l'huile pour atteindre 90 % à seulement 2 g L<sup>-1</sup>. L'efficacité est maintenue élevée même à haute température. Le processus d'adsorption à la surface de l'acier doux suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.

En 2010, Quraishi et al. [80] ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait des feuilles de *Murraya koenigii* sur l'acier doux dans HCl 1 M et 0.5  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en utilisant la gravimétrie et les méthodes électrochimiques. Il a été montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait des feuilles. Ainsi, l'adsorption de l'extrait à la surface d'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. En outre, l'efficacité est légèrement meilleure dans la solution de HCl que dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les paramètres

thermodynamiques montrent qu'il y a une forte interaction physique à la surface entre l'inhibiteur et l'acier doux.

En 2011, l'effet inhibiteur de l'huile d'*Argan* a été étudié par Afia et al. [124] en milieu HCl 1 M. Les résultats obtenus montrent que l'huile réduit considérablement la vitesse de corrosion de l'acier avec un pourcentage d'inhibition près de 81 % à la concentration en huile de 3 g L<sup>-1</sup>. Aussi, l'huile végétale agit comme inhibiteur de type mixte. L'effet de la température montre que l'efficacité d'inhibition diminue lorsque la température augmente. L'adsorption suit l'isotherme de Langmuir.

En 2012 Deng et Li [124] ont étudié l'effet d'inhibition de l'extrait des feuilles de *Ginkgo* sur la corrosion de l'acier laminé à froid dans HCl 1 à 5 M et dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0.5 à 2.5 M. Les résultats obtenus ont montré que l'extrait de *Ginkgo* est un inhibiteur plus efficace dans HCl 1 M (91 %) que dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (80 %) pour une concentration en extrait de 100 mg/L. Les résultats obtenus de la polarisation linéaire montrent que l'extrait agit en milieu HCl 1 M comme un inhibiteur mixte de corrosion alors qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, l'extrait agit comme un inhibiteur cathodique.

Raja et al. [64] ont étudié en 2013 l'effet d'inhibition des extraits alcaloïdes des feuilles et d'écorce de *Neolamarckia cadamba* sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M. Les résultats montrent que les extraits, ont réduit de manière significative le taux de corrosion à toutes les concentrations utilisées. Les mesures de polarisation ont indiqué que ces extraits ont agi comme inhibiteurs du type mixte. Les études réalisées par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont démontré la formation d'un film protecteur à la surface du métal tandis que la spectrométrie Infra-Rouge par Transformée de Fourier (FTIR), soutenue par la modélisation moléculaire, a montré que cet effet a été provoqué par des alcaloïdes, en particulier 3b-isodihydrocadambine.

En 2015, Boumhara et al. [57] ont étudié les effets d'inhibition de l'huile essentielle de *Artemisia mesatlantica* sur la corrosion de l'acier au carbone dans une solution HCl 1 M. Les études montrent que l'huile essentielle agit en tant qu'inhibiteur efficace contre la corrosion d'acier au carbone dans HCl 1 M, et son efficacité d'inhibition augmente avec la concentration en inhibiteur qui atteint 92 % à seulement 3 g L<sup>-1</sup>. De plus l'inhibiteur agit comme inhibiteur du type mixte. Les études réalisées par le MEB confirment la formation d'un film protecteur à la surface du métal. L'adsorption d'inhibiteur à la surface métallique obéit à l'isotherme de Langmuir. Les études de XPS ont prouvé que la couche protectrice se compose de mélange d'oxyde/hydroxyde de fer où des molécules de l'huile essentielle sont incorporées.

Khadraoui et al.[49] ont étudié en 2016 l'effet d'inhibition de l'huile essentielle de *Mentha pulegium* sur la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1 M en utilisant les techniques de gravimétrie et électrochimiques. Les résultats de la gravimétrie montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, elle atteint une valeur maximale de 81 % à 3 ml L<sup>-1</sup>, mais diminue lorsque la température augmente. L'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier au carbone obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin. Egalement, les courbes de polarisation indiquent que l'inhibiteur est de type mixte avec une prédominance cathodique. Par ailleurs, les mesures d'impédance montrent que l'inhibition de la corrosion à la surface du métal est due à la formation d'un film protecteur à la surface du métal. Les micrographies d'AFM montrent que la surface du métal devient plus lisse en présence de l'huile essentielle et cela reflète un effet positif sur la surface de l'acier au carbone.

En 2017, l'effet inhibiteur d'extrait des feuilles de *Bauhinia tomentosa* a été étudié par Perumal et al. [125] en milieu HCl 1 M . Le mécanisme de l'inhibition de la corrosion sur le substrat d'acier doux est obtenu à partir des résultats des pertes de masse, des polarisations potentiodynamique, des mesures d'impédance et des techniques d'examen de surface telles que MEB, AFM, spectroscopie UV et FT-IR. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice de l'extrait des feuilles de *Bauhinia tomentosa* augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Ainsi, l'efficacité maximale est de 93,47 % à 308 K. L'étude de polarisation révèle que le l'extrait agit comme un inhibiteur de type mixte avec une prédominance anodique. Le spectre d'impédance électrochimique confirme la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier doux. L'adsorption de l'inhibiteur étudié obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir à toutes les températures étudiées (308-333 K). Les valeurs de  $\Delta G_{ads}$  (-20 kJ / mol) montrent que l'adsorption des molécules d'extrait sur la surface d'acier doux est de type physique. Les micrographies MEB et AFM indiquent la possibilité de formation de film sur la surface de l'acier doux. Le spectre FTIR révèle que l'inhibiteur est adsorbé sur la surface métallique.

Elkhotfi et al. [126] ont étudié en 2018 l'effet d'inhibition de l'huile essentielle de *Juniperus phoenicea* sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M en utilisant les techniques de gravimétrie et électrochimiques. Les résultats obtenus révèlent que l'efficacité d'inhibition s'est avérée augmenter avec la teneur en huile essentielle, atteignant 83 % à 1500 ppm. L'huile de *Juniperus phoenicea* agit comme un inhibiteur de type mixte. L'effet de température montre que l'efficacité d'inhibition de l'huile essentielle diminue avec l'augmentation de la température

dans la gamme de 298 à 333 K, indiquant que la dissolution de l'acier doux à des températures plus élevées prédomine sur l'adsorption des composés de l'huile essentielle. L'isotherme d'adsorption suit l'isotherme de Langmuir.

L'efficacité d'inhibition de corrosion obtenue dans presque tous les extraits de plantes semble être liée à la présence de constituants actifs qui améliorent la formation d'un film à la surface métallique, réduisant ainsi la corrosion. L'analyse de la structure chimique de certains des constituants extraits de plantes révèle que toutes les molécules sont des hydrocarbures à longue chaîne portant un groupe polaire à l'une ou l'autre extrémité. Les groupes polaires contiennent des atomes d'azote de soufre ou d'oxygène. Effectivement, les extraits naturels de plante sont de riches sources de composés organiques. Ainsi, il a été montré qu'ils contiennent des composés chimiques tels que des acides carboxyliques, des tanins, des terpènes, des alcools, des polyphénols, etc., qui peuvent présenter une activité anticorrosion des métaux. Ceci est tout à fait en accord avec les travaux de Riggs [32], qui a montré que les paramètres structuraux pouvant influencer significativement l'efficacité des inhibiteurs organiques sont :

- ✓ La structure géométrique,
- ✓ Le type d'atomes et les caractéristiques des groupes moléculaires présents dans la molécule,
- ✓ La longueur de la chaîne carbonée,
- ✓ Le type de liaison à travers la molécule,
- ✓ La capacité de réagir et de former un complexe avec des atomes et des ions métalliques ou avec les produits de corrosion,
- ✓ La capacité moléculaire à former une couche continue sur la surface métallique ou une liaison chimique,
- ✓ La force de liaison formée avec la surface métallique.

## **I.9. CONCLUSION**

Ce chapitre reflète un survol de données autour de la thématique développée dans le cadre de ces travaux de recherche. Nous avons donc estimé d'aborder notre recherche par des rappels bibliographiques regroupant certaines définitions, en l'occurrence celle de la corrosion. Nous avons enchaîné avec des rappels sur les méthodes de lutte contre la corrosion. Ensuite, nous avons présenté un aperçu général sur les huiles essentielles et leurs utilisations thérapeutiques. Puis, nous avons décrit les différents procédés d'obtention des huiles essentielles ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour l'identification de différents composés des huiles essentielles à savoir, la GC couplée à la spectrométrie de masse MS. Enfin, nous avons rappelé les

principaux travaux antérieurs réalisés par les extraits et les huiles essentielles en tant qu'inhibiteurs de la corrosion.

En effet, notre travail consiste à étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par trois huiles essentielles à savoir, *Mentha Piperita*, *Thymus Sahraouian* et *Armoise Abrotanum* dans un milieu HCl 1 M.

Le choix de ce sujet de thèse est justifié à plus d'un égard :

Tout d'abord, il constitue un apport supplémentaire aux travaux déjà réalisés au sein des laboratoires d'études de la corrosion, dirigés par B. Hammouti, M. Ebn Touhami, M. Sfaira et M. Taleb.

Il s'intéresse aux problèmes de corrosion posés au niveau de traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.), au niveau de l'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport, et au niveau des procédés pétrochimiques (décapage, nettoyage et détartrage industrielle à l'acide), pour n'en citer que ceux-ci. Et trouver là des inhibiteurs forts et adéquats, et surtout biodégradable, moins cher, et non toxique revête une grande importance.

Enfin, la possibilité de mise en pratique des résultats expérimentaux dans des applications industrielle ou autre.

Mais avant de commencer notre étude dans le meilleur sens, nous avons étudié nos huiles essentielles dans un milieu corrosif. Notre choix s'est porté sur l'acide chlorhydrique, couramment utilisé en industrie.

Pour mener à bien ces travaux de recherche, nous nous sommes servis des méthodes électrochimiques stationnaire et transitoire, couplées à la méthode de perte de masse. Il s'agit d'une succession de manipulations et d'analyses conventionnelles permettant de constater les effets de différents paramètres (concentration, température) à partir desquelles en découlent des grandeurs cinétiques et thermodynamiques. Aussi, nous nous sommes servis des techniques de caractérisation des huiles essentielles et de morphologie de surface

## **I.10. RÉFÉRENCES**

- [1] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004.
- [2] International Organization for Standardization., *Corrosion of Metals and Alloys: Basic Terms and Definitions (ISO 8044:2015)*, 4th ed., 2015.
- [3] G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, J.H. Payer, *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*, Nace Int. FHWA-RD-01 (2002) 10.
- [4] R. Winston Revie, H.H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering*, A John Wiley & Sons, INC, 2008. doi:10.1179/000705972798323134.
- [5] V.S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2011.
- [6] M. Dupeux, *Aide-mémoire science des matériaux*, DUNOD, Paris, 2005.
- [7] T. Liengen, D. Féron, R. Basséguy, I.B. Beech, *Understanding Biocorrosion Fundamentals and Applications*, Woodhead Publishing, 2014. doi:10.1533/9781782421252.3.313.
- [8] I.T.E. Fonseca, M.J. Feio, A.R. Lino, M.A. Reis, V.L. Rainha, *The influence of the media on the corrosion of mild steel by Desulfovibrio desulfuricans bacteria: an electrochemical study*, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 213–222. doi:10.1016/S0013-4686(97)00227-2.
- [9] K.M. Usher, A.H. Kaksonen, I. Cole, D. Marney, *Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes*, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 93 (2014) 84–106. doi:10.1016/j.ibiod.2014.05.007.
- [10] A. Bondonno, A. von Holy, A.A.W. Baecker, *Effects of Desulfovibrio and Thiobacillus biofilms on the corrosion of electroless nickel plated mild steel*, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 25 (1989) 285–298. doi:10.1016/0265-3036(89)90003-1.
- [11] M. Stipaničev, F. Turcu, L. Esnault, E.W. Schweitzer, R. Kilian, R. Basseguy, *Corrosion behavior of carbon steel in presence of sulfate-reducing bacteria in seawater environment*, *Electrochim. Acta.* 113 (2013) 390–406. doi:10.1016/j.electacta.2013.09.059.
- [12] M.A. Islam, Z. Farhat, *Erosion-corrosion mechanism and comparison of erosion-corrosion performance of API steels*, *Wear.* 376–377 (2017) 533–541. doi:10.1016/j.wear.2016.12.058

- [13] W. Deng, P. Lin, Q. Li, G. Mo, Ultrafine-grained copper produced by machining and its unusual electrochemical corrosion resistance in acidic chloride pickling solutions, *Corros. Sci.* 74 (2013) 44–49. doi:10.1016/j.corsci.2013.04.007.
- [14] E. Bardal, *Corrosion and Protection*, British Library Cataloguing, 1933.
- [15] F. Miomandre, S. Sadik, P. Audebert, R.M. Renault, *Electrochimie (des concepts aux application)*, DUNOD, France, 2005.
- [16] S.A. Bradford, *Practical self-study guide to corrosion control*, Cast I Publishing Inc, 1998.
- [17] Corrosion Caverneuse, (n.d.).  
[http://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_caverneuse.htm](http://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_caverneuse.htm) (accessed November 7, 2017).
- [18] La corrosion des matériaux métalliques en eau de mer, (n.d.).  
<http://www.accoast.fr/technique-et-formation/dossiers-techniques/123-la-corrosion-des-materiaux-metalliques-en-eau-de-mer> (accessed November 7, 2017).
- [19] J. Orlikowski, A. Jazdzewska, R. Mazur, K. Darowicki, Determination of pitting corrosion stage of stainless steel by galvanodynamic impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 253 (2017) 403–412. doi:10.1016/j.electacta.2017.09.047.
- [20] Corrosion par piqûres, (n.d.).  
[http://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_piqure.htm](http://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_piqure.htm) (accessed November 7, 2017).
- [21] La corrosion des matériaux métalliques en eau de mer, (n.d.).  
<http://www.accoast.fr/technique-et-formation/dossiers-techniques/123-la-corrosion-des-materiaux-metalliques-en-eau-de-mer> (accessed February 8, 2018).
- [22] Corrosion frottement (tribocorrosion), (n.d.).  
[http://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_frottement.htm](http://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_frottement.htm) (accessed November 7, 2017).
- [23] V.A. Goldade, L.S. Pinchuk, A.V. Makarevich, V.N. Kestelman, *Plastics for Corrosion Inhibition*, Berlin, 2005.
- [24] F. Suedile, *Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion*, Université des Antilles et de la Guyane, 2014.
- [25] D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*, first edit, Swiss academic, Lausanne, 2007. doi:10.1016/S1369-7021(07)70081-0.



- [26] S.B. Lyon, R. Bingham, D.J. Mills, Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know, *Prog. Org. Coatings*. 102 (2017) 2–7. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.04.030.
- [27] W.S. W. von Baeckmann, H. Bohnes, G. Franke, D. Funk, C. Gey, H. Grgen, G. Heim, V. Heinzelmann, K. Horras, B. Isecke, H. Kampermann, B. Leutner, H.-U. Paul, E Paulekat, W. Prinz, B. Richter, G. Rieger, H. G. SchSneich, *Handbook of cathodic corrosion protection ( theory and practice of electrochemical protection processes)*, third edit, 1997.
- [28] Y. Bu, J.-P. Ao, A review on photoelectrochemical cathodic protection semiconductor thin films for metals, *Green Energy Environ*. 2 (2017) 331–362. doi:10.1016/j.gee.2017.02.003.
- [29] B.E.A. Rani, B.B.J. Basu, Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview, *Int. J. Corros*. 2012 (2012). doi:10.1155/2012/380217.
- [30] G. TrabANELLI, Inhibitors. An old remedy for a new challenge, *Corrosion*. 47 (1991) 410–419. doi:10.5006/1.3585271.
- [31] M. FAUSTIN, Etude de l ’effet des alcaloïdes sur la corrosion de l ’acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [32] O.L. Riggs. Jr., *Corrosion Inhibitors*, 2nd Editio, C. C. Nathan, Houston, 1973.
- [33] K.F. Khaled, M.M. Al-Qahtani, The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies, *Mater. Chem. Phys*. 113 (2009) 150–158. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.07.060.
- [34] H. BentrAh, Y. Rahali, A. Chala, Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium, *Corros. Sci*. 82 (2014) 426–431. doi:10.1016/j.corsci.2013.12.018.
- [35] CEFRACOR (Centre francais de l’anticorrosion), Cinquieme partie, in: *Matériaux Métalliques - Phénomènes Corros.*, PARIS, n.d.: pp. 89–104. <https://www.cefracor.org/index.html>, (accessed November 18, 2017).
- [36] G. Siğircik, D. Yildirim, T. Tüken, Synthesis and inhibitory effect of N,N’-bis(1-phenylethanol)ethylenediamine against steel corrosion in HCl Media, *Corros. Sci*. (2017). doi:10.1016/j.corsci.2017.03.003.
- [37] N.D. Gowraraju, S. Jagadeesan, K. Ayyasamy, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, C. Subramanian, Adsorption characteristics of Iota-carrageenan and Inulin biopolymers as potential corrosion inhibitors at mild steel/sulphuric acid interface, *J. Mol. Liq*. 232 (2017) 9–19. doi:10.1016/j.molliq.2017.02.054.

- [38] M.A. Amin, K.F. Khaled, Q. Mohsen, H.A. Arida, A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1684–1695. doi:10.1016/j.corsci.2010.01.019.
- [39] M.M. Mennucci, E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, I. Costa, Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 418–424. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.04.005.
- [40] A.M. Vaysburd, P.H. Emmons, Corrosion inhibitors and other protective systems in concrete repair: Concepts or misconcepts, *Cem. Concr. Compos.* 26 (2004) 255–263. doi:10.1016/S0958-9465(03)00044-1.
- [41] L. Feng, H. Yang, F. Wang, Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)<sub>2</sub> solution, *Electrochim. Acta.* 58 (2011) 427–436. doi:10.1016/j.electacta.2011.09.063.
- [42] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, Revue : Huiles et extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique, *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2013) 855–866.
- [43] R. Fdil, M. Tourabi, S. Derhali, A. Mouzdahir, K. Sraidi, C. Jama, A. Zarrouk, F. Bentiss, Evaluation of alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. stems as a green corrosion inhibitor for carbon steel in pickling acidic medium by means of gravimetric, AC impedance and surface studies, *J. Mater. Environ. Sci.* 9 (2018) 358–369. doi:10.26872/jmes.2018.9.1.39.
- [44] P.E. Alvarez, M.V. Fiori-Bimbi, A. Neske, S.A. Brandán, C.A. Gervasi, *Rollinia occidentalis* extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution, *J. Ind. Eng. Chem.* 58 (2018) 92–99. doi:10.1016/j.jiec.2017.09.012.
- [45] A. Ehsani, M.G. Mahjani, M. Hosseini, R. Safari, R. Moshrefi, H. Mohammad Shiri, Evaluation of *Thymus vulgaris* plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel 304 in acidic solution by means of electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise analysis and density functional theory, *J. Colloid Interface Sci.* 490 (2017) 444–451. doi:10.1016/j.jcis.2016.11.048.
- [46] H. Chebli, A. Batah, A. Asdadi, M. Zaafrani, L. IdrissiHassani, S. Bounimi, B. Chebli, R. Salghi, Corrosion Inhibition of Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium by *Thymus leptobotrys* Essential Oils, *Appl. J. Environ. Eng. Sci.* 3 (2017) 131–143.
- [47] H.L.Y. Sin, A. Abdul Rahim, C.Y. Gan, B. Saad, M.I. Salleh, M. Umeda, *Aquilaria subintergra* leaves extracts as sustainable mild steel corrosion inhibitors in HCl, *Measurement.* 109 (2017) 334–345. doi:10.1016/j.measurement.2017.05.045.

- [48] A. Khadraoui, A. Khelifa, K. Hachama, R. Mehdaoui, Thymus algeriensis extract as a new eco-friendly corrosion inhibitor for 2024 aluminium alloy in 1 M HCl medium, *J. Mol. Liq.* 214 (2016) 293–297. doi:10.1016/j.molliq.2015.12.064.
- [49] A. Khadraoui, A. Khelifa, M. Hadjmeliani, R. Mehdaoui, K. Hachama, A. Tidu, Z. Azari, I.B. Obot, A. Zarrouk, Extraction, characterization and anti-corrosion activity of Mentha pulegium oil: Weight loss, electrochemical, thermodynamic and surface studies, *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 724–731. doi:10.1016/j.molliq.2016.02.005.
- [50] M.K. Bagga, R. Gadi, O.S. Yadav, R. Kumar, R. Chopra, G. Singh, Investigation of phytochemical components and corrosion inhibition property of Ficus racemosa stem extract on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4699–4707. doi:10.1016/j.jece.2016.10.022.
- [51] F. El Hajjaji, H. Greche, M. Taleb, A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, Application of essential oil of thyme vulgaris as green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 567–578.
- [52] A. Salhi, A. Bouyanzer, I. El Mounsi, H. Bendaha, I. Hamdani, E. El Ouariachi, A. Chetouani, N. Chahboun, B. Hammouti, J.M. Desjobert, J. Costa, Chemical composition, antioxidant and anticorrosive activities of Thymus Algeriensis, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 3949–3960.
- [53] J.C. Y. El Ouali, N. Lahhit, A. Bouyanzer, H. Elmsellem, L. Majidi, M. Znini, I. Abdel-Rahman, B. Hammouti, B. El Mahi, The use of essential oil of thymus capitatus originating from north-east morocco, as eco-friendly corrosion inhibitors of mild steel in hydrochloric acid solution, *Int. J. Dev. Res.* 6 (2016) 6867–6874.
- [54] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Artemisia Mesatlantica essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 146–155. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.028.
- [55] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of Geissospermum laeve in 1M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies, *Corros. Sci.* 92 (2015) 287–300. doi:10.1016/j.corsci.2014.12.005.
- [56] N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss, Alkaloids extract of Retama monosperma (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1294–1305. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.159.

- [57] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss, *Artemisia Mesatlantica* essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 146–155. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.028.
- [58] J. Bhawsar, P.K. Jain, P. Jain, Experimental and computational studies of *Nicotiana tabacum* leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, *Alexandria Eng. J.* 54 (2015) 769–775. doi:10.1016/j.aej.2015.03.022.
- [59] P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352–363. doi:10.1016/j.corsci.2014.04.036.
- [60] C.B. Pradeep Kumar, K.N. Mohana, Phytochemical screening and corrosion inhibitive behavior of *Pterolobium hexapetalum* and *Celosia argentea* plant extracts on mild steel in industrial water medium, *Egypt. J. Pet.* 23 (2014) 201–211. doi:10.1016/j.ejpe.2014.05.007.
- [61] L. Bammou, M. Belkhaouda, R. Salghi, O. Benali, A. Zarrouk, H. Zarrok, B. Hammouti, Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the *Chenopodium Ambrosioides* extracts, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 16 (2014) 83–90. doi:10.1016/j.jaubas.2013.11.001.
- [62] S.A. Asipita, M. Ismail, M.Z.A. Majid, Z.A. Majid, C. Abdullah, J. Mirza, Green *Bambusa Arundinacea* leaves extract as a sustainable corrosion inhibitor in steel reinforced concrete, *J. Clean. Prod.* 67 (2014) 139–146. doi:10.1016/j.jclepro.2013.12.033.
- [63] M.C. Elbouchtaoui, A. Anejjar, R. Salghi, B. Chebli, L.M.I. Hassani, M. Hmamouchi, B. Hammouti, Inhibition of steel corrosion in 1 M HCl by the essential oil of *Thymus pallidus*, *Der Pharma Chem.* 6 (2014) 406–414.
- [64] P.B. Raja, A.K. Qureshi, A. Abdul Rahim, H. Osman, K. Awang, *Neolamarckia cadamba* alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media, *Corros. Sci.* 69 (2013) 292–301. doi:10.1016/j.corsci.2012.11.042.
- [65] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013) 240–247. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.05.006.
- [66] M.H.H. Roby, M.A. Sarhan, K.A.H. Selim, K.I. Khalel, Antioxidant and antimicrobial activities of essential oil and extracts of fennel (*Foeniculum vulgare* L.) and chamomile (*Matricaria chamomilla* L.), *Ind. Crops Prod.* 44 (2013) 437–445. doi:10.1016/j.indcrop.2012.10.012.

- [67] M. Ramananda Singh, P. Gupta, K. Gupta, The litchi (*Litchi Chinensis*) peels extract as a potential green inhibitor in prevention of corrosion of mild steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Arab. J. Chem.* (2013) 0–6. doi:10.1016/j.arabjc.2015.01.002.
- [68] M. Belkhaouda, L. Bammou, R. Salghi, O. Benali, A. Zarrouk, E.E. Ebenso, B. Hammouti, Avogadro nuts extract (ANE): An efficient inhibitor of C38 steel corrosion in hydrochloric acid, *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2013) 1042–1051.
- [69] S. Houbairi, M. Essahli, A. Lamiri, Inhibition of Copper Corrosion in 2 M HNO<sub>3</sub> by the Essential Oil of Thyme Morocco, *Port. Electrochim. Acta.* 31 (2013) 221–233. doi:10.4152/pea.201304221.
- [70] S. Garai, S. Garai, P. Jaisankar, J.K. Singh, A. Elango, A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution, *Corros. Sci.* 60 (2012) 193–204. doi:10.1016/j.corsci.2012.03.036.
- [71] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang, F. Pan, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel, *Corros. Sci.* 63 (2012) 82–90. doi:10.1016/j.corsci.2012.05.026.
- [72] M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J.M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti, Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Arab. J. Chem.* 5 (2012) 467–474. doi:10.1016/j.arabjc.2010.09.017.
- [73] S. Deng, X. Li, Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *Corros. Sci.* 55 (2012) 407–415. doi:10.1016/j.corsci.2011.11.005.
- [74] K.P.V. Kumar, M.S.N. Pillai, G.R. Thusnavis, Seed Extract of *Psidium guajava* as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium, *J. Mater. Sci. Technol.* 27 (2011) 1143–1149. doi:10.1016/S1005-0302(12)60010-3.
- [75] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, The effect of two oleo-gum resin exudate from *Ferula assa-foetida* and *Dorema ammoniacum* on mild steel corrosion in acidic media, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2489–2501. doi:10.1016/j.corsci.2011.04.005.
- [76] K.P.V. Kumar, M.S.N. Pillai, G.R. Thusnavis, Seed Extract of *Psidium guajava* as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium, *J. Mater. Sci. Technol.* 27 (2011) 1143–1149. doi:10.1016/S1005-0302(12)60010-3.
- [77] L. Afia, R. Salghi, E. Bazzi, L. Bazzi, M. Errami, O. Jbara, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, Testing natural compounds: *Argania spinosa* Kernels extract and cosmetic oil as ecofriendly inhibitors for steel corrosion in 1 M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 5918–5939.

- [78] N. Lahhit, A. Bouyanzer, J.-M. Desjobert, B. Hammouti, R. Salghi, J. Costa, C. Jama, F. Bentiss, L. Majidi, Fennel (*Foeniculum Vulgare*) Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Port. Electrochim. Acta.* 29 (2011) 127–138. doi:10.4152/pea.201102127.
- [79] M. Shyamala, P.K. Kasthuri, A comparative study of the inhibitory effect of the extracts of *ocimum sanctum*, *aegle marmelos*, and *solanum trilobatum* on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium, *Int. J. Corros.* 2011 (2011). doi:10.1155/2011/129647.
- [80] M.A. Quraishi, A. Singh, V. Kumar, D. Kumar, A. Kumar, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 114–122. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.02.066.
- [81] J. Halambek, K. Berkovic, J. Vorkapic-Furac, The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3978–3983. doi:10.1016/j.corsci.2010.08.012.
- [82] E. Guenther, *The essential oils vol. 1: History-origin in plants production-analysis*, 1 (1948) 443.
- [83] A. Huete, *Huilles Essentielles pour tous le jours*, Losange, C, 2012.
- [84] J. Crosthwaite, B. Malcom, An economic analysis of native pasture in the hills and tablelands of south-eastern Australia, in: 2<sup>nd</sup> Editi, Victoria, 1999.
- [85] F. Bakkali, S. Averbeck, D. Averbeck, M. Idaomar, Biological effects of essential oils - A review, *Food Chem. Toxicol.* 46 (2008) 446–475. doi:10.1016/j.fct.2007.09.106.
- [86] ISO 9235:2013(fr), *Matières premières aromatiques naturelles — Vocabulaire*, (2013). <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9235:ed-2:v1:fr> (accessed October 11, 2017).
- [87] K.H.C. Husnu Can Baser, G. Buchbauer, *Handbook of Essential Oils Science, Technology, and Applications*, Taylor & Francis, 2010. <http://www.taylorandfrancis.com>.
- [88] F. Couic-Marinier, A. Lobstein, *Composition chimique des huiles essentielles*, *Actual. Pharm.* 52 (2013) 22–25. doi:10.1016/j.actpha.2013.02.006.
- [89] K. Jacques, F. Hadji-Minaglou, *La connaissance des huiles essentielles : qualitologie et aromathérapie: Entre science et tradition pour une application médicale raisonnée*, 2013. <https://books.google.com/books?id=YbZDAAAQBAJ&pgis=1>.
- [90] P. Franchomme, R. Jollois, D. Pénoël, *l'aromathérapie exactement Encyclopédie de l'utilisation thérapeutique des huiles essentielles fondements, démonstration, illustration et applications d'une science médicale naturelle*, Roger Joll, 2001.

- [91] F. Wang, F. Wei, C. Song, B. Jiang, S. Tian, J. Yi, C. Yu, Z. Song, L. Sun, Y. Bao, Y. Wu, Y. Huang, Y. Li, *Dodartia orientalis* L. essential oil exerts antibacterial activity by mechanisms of disrupting cell structure and resisting biofilm, *Ind. Crops Prod.* 109 (2017) 358–366. doi:10.1016/j.indcrop.2017.08.058.
- [92] J.P. de Sousa Guedes, E.L. de Souza, Investigation of damage to *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes* and *Salmonella Enteritidis* exposed to *Mentha arvensis* L. and *M. piperita* L. essential oils in pineapple and mango juice by flow cytometry, *Food Microbiol.* (2017). doi:10.1016/j.fm.2017.09.020.
- [93] W. M. Jennings, J. H. Wilkinson, Aromatherapy practice in nursing: literature review, *J. Adv. Nurs.* 48 (2015) 93–103. doi:10.1111/j.1365-2648.2004.03172.x.
- [94] Y. El Ouadi, M. Manssouri, A. Bouyanzer, L. Majidi, H. Bendaif, H. Elmsellem, M.A. Shariati, A. Melhaoui, B. Hammouti, Essential oil composition and antifungal activity of *Melissa officinalis* originating from north-Est Morocco, against postharvest phytopathogenic fungi in apples, *Microb. Pathog.* 107 (2017) 321–326. doi:10.1016/j.micpath.2017.04.004.
- [95] A. Snene, R. El Mokni, H. Jmii, I. Jlassi, H. Jaïdane, D. Falconieri, A. Piras, H. Dhaouadi, S. Porcedda, S. Hammami, In vitro antimicrobial, antioxidant and antiviral activities of the essential oil and various extracts of wild (*Daucus virgatus* (Poir.) Maire) from Tunisia, *Ind. Crops Prod.* 109 (2017) 109–115. doi:10.1016/j.indcrop.2017.08.015.
- [96] C. Pierron, *Les huiles essentielles et leurs expérimentations dans les services hospitaliers de France : exemples d'applications en gériatrie- gérontologie et soins palliatifs*, Université de Lorraine, 2014.
- [97] C. Selles, *Valorisation d'une plante médicinale à activité antidiabétique de la région de Tlemcen : Anacyclus pyrethrum* L. Application de l'extrait aqueux à l'inhibition de corrosion d'un acier doux dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, Université Abou Bekr Belkaid. Tlemcen, 2012.
- [98] S. Pillai, R. Mahmud, W.C. Lee, S. Perumal, Anti-Parasitic Activity of *Myristica Fragrans* Houtt. Essential Oil Against *Toxoplasma Gondii* Parasite, *APCBEE Procedia.* 2 (2012) 92–96. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.06.017.
- [99] Properties, therapy exemples and toxicities of essential oils, (n.d.). <http://www.vitakaruna.com/en/pages/properties-therapy-exemples-and-toxicities-of-essential-oils.html> (accessed December 9, 2017).
- [100] B.M. Walter, G. Belkai, Immunostimulatory effect of dietary oregano etheric oils on lymphocytes from growth-retarded, low-weight growing-finishing pigs and productivity., *Tijdschr. Diergeneeskd.* 6 (2004) 178–181.

- [101] V. Nikoui, S. Ostadhadi, A. Bakhtiarian, E. Abbasi-Goujani, S. Habibian-Dehkordi, M. Rezaei-Roshan, M. Foroozhandeh, M. Giorgi, The anti-inflammatory and antipyretic effects of clove oil in healthy dogs after surgery, *PharmaNutrition*. 5 (2017) 52–57. doi:10.1016/j.phanu.2017.02.003.
- [102] M. Adib-Hajbaghery, S.N. Mousavi, The effects of chamomile extract on sleep quality among elderly people: A clinical trial, *Complement. Ther. Med.* 35 (2017) 109–114. doi:10.1016/j.ctim.2017.09.010.
- [103] D. Cruz, P.L. Falé, A. Mourato, P.D. Vaz, M. Luisa Serralheiro, A.R.L. Lino, Preparation and physicochemical characterization of Ag nanoparticles biosynthesized by *Lippia citriodora* (Lemon Verbena), *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 81 (2010) 67–73. doi:10.1016/j.colsurfb.2010.06.025.
- [104] M.D. Luque De Castro, M.M. Jiménez-Carmona, V. Fernández-Pérez, Towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 18 (1999) 708–716. doi:10.1016/S0165-9936(99)00177-6.
- [105] V. Illés, H.G. Daood, S. Pernecki, L. Szokonya, M. Then, Extraction of coriander seed oil by CO<sub>2</sub> and propane at super- and subcritical conditions, *J. Supercrit. Fluids*. 17 (2000) 177–186.
- [106] M.E. Lucchesi, F. Chemat, J. Smadja, Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: Comparison with conventional hydro-distillation, *J. Chromatogr. A*. 1043 (2004) 323–327. doi:10.1016/j.chroma.2004.05.083.
- [107] M. Ericsson, A. Colmsjö, Dynamic microwave-assisted extraction, *J. Chromatogr. A*, 877 (2000) 141–151.
- [108] A.C. Kimbaris, N.G. Siatis, D.J. Daferera, P.A. Tarantilis, C.S. Pappas, M.G. Polissiou, Comparison of distillation and ultrasound-assisted extraction methods for the isolation of sensitive aroma compounds from garlic (*Allium sativum*), *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 54–60. doi:10.1016/j.ultsonch.2004.12.003.
- [109] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review, *Mater. Lett.* 62 (2008) 113–116. doi:10.1016/j.matlet.2007.04.079.
- [110] S.K. Sharma, *Green Corrosion Chemistry and Engineering Opportunities and Challenges*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [111] S. Hari kumar, S. Karthikeyan, P. A.Jeeva, G. Sundaramali, A Review on Corrosion Inhibition of Aluminium With Special Reference To Green Inhibitors, *Int. J. Recent Sci. Res.* 3 (2012) 61–67.



- [112] K. Srivastav, P. Srivastava, Studies on Plant Materials as Corrosion Inhibitors, *Br. Corros. J.* 16 (1981) 221–223. doi:10.1179/000705981798274788.
- [113] R.M. Saleh, A.A. Ismail, A.H.E. Hosary, Corrosion Inhibition by Naturally Occurring Substances, *Br. Corros. J.* 17 (1982) 3–7.
- [114] F.Zucchi, I. H.Omar, Plant extracts as corrosion inhibitors of mild steel in HCl solutions, *Surf. Technol.* 24 (1985) 391–399.
- [115] K. Pravinar, A. Hussein, G. Varkey, G. Singh, Inhibition effect of aqueous extracts of Eucalyptus leaves on the acid corrosion of mild steel and copper, *Trans. SAEST(India)*. 28 (1993) 8–12.
- [116] M.Kliskic, J.Radosevic, S.Gudic, V.Katalinic, Aqueous extract of *Rosmarinus officinalis* L. as inhibitor of Al ± Mg alloy corrosion in chloride solution, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 823–830.
- [117] A.Y. El-Etre, Inhibition of aluminum corrosion using *Opuntia* extract, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2485–2495. doi:10.1016/S0010-938X(03)00066-0.
- [118] A. Chetouani, B. Hammouti, M. Benkaddour, Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solutions by naturally henna, *Pigment Resin Technol.* 33 (2004) 26–31. doi:10.1108/03699420410512077.
- [119] E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour, Inhibition of the corrosion of steel in 1 M HCl by eugenol derivatives, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 199–206. doi:10.1016/j.apsusc.2004.11.011.
- [120] M. Benabdellah, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahhou, A. Aouniti, Inhibition of steel corrosion in 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> by artemisia oil, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6212–6217. doi:10.1016/j.apsusc.2005.08.030.
- [121] M. Bendahhou, M. Benabdellah, B. Hammouti, A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *Pigment Resin Technol.* 35 (2006) 95–100. doi:10.1108/03699420610652386.
- [122] E.E. Oguzie, Studies on the inhibitive effect of *Occimum viridis* extract on the acid corrosion of mild steel, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 441–446. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.11.018.
- [123] B. Zerga, M. Sfaira, Z. Rais, M. Ebn Touhami, M. Taleb, B. Hammouti, B. Imelouane, A. Elbachiri, Lavender oil as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *Matériaux Tech.* 97 (2009) 297–305. doi:10.1051/mattech/2009045.

- [124] L. Afia, R. Salghi, L. Bammou, E. Bazzi, B. Hammouti, L. Bazzi, A. Bouyanzer, Anti-corrosive properties of Argan oil on C38 steel in molar HCl solution, *J. Saudi Chem. Soc.* 18 (2014) 19–25. doi:10.1016/j.jscs.2011.05.008.
- [125] S. Perumal, S. Muthumanickam, A. Elangovan, R. Karthik, R.S. kannan, K.K. Mothilal, Bauhinia tomentosa Leaves Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1M HCl Medium, *J. Bio- Tribo-Corrosion.* 3 (2017). doi:10.1007/s40735-017-0072-5.
- [126] Y. Elkhotfi, I. Forsal, E.M. Rakib, B. Mernari, The inhibition action of essential oil of *J. Juniperus phoenicea* on the corrosion of mild steel in acidic media, *Port. Electrochim. Acta.* 36 (2018) 77–87. doi:10.4152/pea.201802077.
- [127] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, *Analyse Chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6e édition, Paris, 2004. doi:10.1016/0003-2670(93)85368-T.
- [128] R.M. Silverstein, X.F. Webster, D.J. Kiemle, *Techniques d'ionisation*, in : D.B.S. S.a (Ed.), *Identif. Spectrométrie Compos. Org.*, 3e édition, Bruxelles, 2015.

# **CHAPITRE II**

## *Méthodes d'étude et conditions expérimentales*

## II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, les techniques électrochimiques et les analyses utilisées au cours du travail. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont, à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des huiles essentielles en tant qu'inhibiteurs écologiques de la corrosion. Les méthodes d'analyse spectroscopiques de surface utilisées permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

## II.2. MATERIAU D'ETUDE

L'acier est un alliage essentiellement composé de fer. Il existe des aciers faiblement alliés et d'autres contenant plusieurs éléments d'alliage. La teneur en carbone a une influence significative sur les propriétés de l'acier, allié ou non. Pour une teneur en carbone comprise entre 0,008 % et 2,1 %, l'augmentation de la teneur en carbone a tendance à améliorer la dureté de l'alliage et à diminuer son allongement à la rupture. Les propriétés des aciers sont également modifiées en ajoutant d'autres éléments, principalement métalliques, on parle alors d'aciers alliés.

Chaque pays a son mode de désignation des aciers. A titre d'exemple, les normes principalement utilisées sont : la norme américaine AISI (*American Iron Steel Institute*), la norme européenne NF EN 10020, la norme française AFNOR (*Association française de Normalisation*).

Les aciers utilisés au cours de ces travaux sont des aciers non alliés (doux). Leurs compositions et domaines d'utilisation sont précisés dans le Tableau II.1. :

*Tableau II.1. : Nomenclature des aciers utilisés et domaines d'application.*

AISI	EN 10027-1	EN 10027-2	AFNOR	Classification de la nuance	qualité	Domaine d'utilisation
1015	S235JR	1.0037	E 24-2	Au carbone	Peu cher	Usage général, construction

Le Tableau II.2. présente les compositions massiques des aciers utilisés au cours de ce travail.

Tableau II.2. : Composition massique des deux types d'aciers utilisés.

Alliage	C	Si	P	Al	Mn	S	Fe
N°1	0.21	0.38	0.09	0.01	0.05	0.05	99.21
N°2	0.16	0.1	0.013	-	0.4	0.02	99.30

Les échantillons d'aciers doux sont préparés avant immersion dans les solutions acides, par polissage au papier abrasif jusqu'au granulométrie 1500, puis ils sont rincés à l'eau distillée et séchés à l'air chaud.

La concentration en acide chlorhydrique est tenue à 1 mol L<sup>-1</sup>, obtenue par dilution de l'acide concentré, d=1.19 et 37 % en poids avec de l'eau bidistillée.

### II.3. METHODE D'OBTENTION DES HUILES ESSENTIELLES

Les huiles essentielles sont préparées à L'Agence Nationale des Plantes Médicinales et Aromatiques Taounat (LNPMA) via la technique d'hydrodistillation.

#### II.3.1. Echantillonnage et période de récolte

✓ *Mentha piperita*

Les échantillons de *Mentha piperita* ont été récoltés dans la région Sous –Massa au sud du Maroc. La collecte des échantillons a été faite en été, pendant la période de floraison de la plante. En outre, la matière végétale (feuilles, fleurs et tiges) est ensuite, déposée dans un endroit sombre, sec et aéré afin de la sécher. Ensuite, elle est conservée dans des flacons jusqu'à utilisation.

✓ *Thymus sahraouian*

Les spécimens de plantes *Thymus sahraouies* proviennent de la ville de Tighremt N'Imgounen (située au sud du Maroc dans la région du Sous –Massa). Ils ont été collectés à la fin du printemps, pendant la floraison de la plante et seules les parties aériennes (fleurs, feuilles, tiges) ont été récoltées.

✓ *Armoise abrotanum*

Des échantillons d'Armoise *abrotanum* ont été récoltés de la région du Taounat au nord du Maroc. De plus, la matière végétale (feuilles, fleurs et tiges) est ensuite, déposée dans un endroit sombre, sec et aéré afin de la sécher. Ensuite elle est conservée dans des flacons jusqu'à son utilisation.

### II.3.2. Le stockage des plantes

Avant le stockage des plantes médicinales, nous avons bien vérifié qu'elles étaient parfaitement séchées car la moindre trace d'eau déclencherait des moisissures qui rendraient la matière végétale inutilisable. Les plantes sont suffisamment sèches lorsqu'elles se brisent ou se cassent avec un bruit. Les matières végétales sèches doivent être placées dans des récipients bien secs, ou dans des sacs en carton.

### II.3.3. Principe de l'hydrodistillation

Le principe de la technique d'hydrodistillation est le suivant :

- ✓ La matière végétale contenant l'espèce volatile à extraire est mélangée avec de l'eau et l'ensemble est porté à ébullition.
- ✓ La phase gazeuse, contenant l'espèce volatile et la vapeur d'eau, arrive en haut de la colonne, passe dans le réfrigérant et se condense.
- ✓ Le résultat de l'hydrodistillation est le distillat. Ce dernier comporte alors deux phases liquides, que nous pouvons séparer par décantation.

### II.3.4. Description de la technique d'hydrodistillation utilisée

La matière végétale est introduite dans un ballon rodé d'un litre après avoir été coupée en petits morceaux avec environ 0.5 litre d'eau. La mise en marche du chauffage se fait à douce ébullition. Le réfrigérant est mis en fonction en réglant le débit d'eau. La vapeur condensée obtenue conduit à une phase organique (huile essentielle) qui est séparée de l'hydrolat par décantation.

Afin d'éliminer le peu d'eau susceptible d'être retenue dans la phase organique, on fait agir un déshydratant (sulfate de magnésium anhydre) : C'est l'opération de séchage. On filtre ensuite pour ne recueillir que la phase organique exempte d'eau. L'huile essentielle ainsi obtenue est mise dans des piluliers en verre ambré et conservée au congélateur jusqu'à l'analyse.

### II.3.5. Détermination des rendements des huiles essentielles

Le rendement de l'huile essentielle (Rd) est défini comme étant le rapport entre la masse d'huile essentielle obtenue (Mo) et la masse du matériel végétale à traiter (Mt). Le rendement est calculé par la formule suivante :

$$Rd = \frac{Mo}{Mt} \times 100 \quad (1)$$

## II.4. METHODE D'ETUDE EXPERIMENTALE

L'utilisation des méthodes électrochimiques est indispensable pour approcher le phénomène de corrosion et appréhender les mécanismes. Toutefois, la méthode gravimétrique qui est d'une mise en œuvre facile et qui garde l'avantage de permettre une mesure directe, reste une méthode de base et de référence. En effet, il est indispensable de compléter les essais gravimétriques par des mesures électrochimiques stationnaire et transitoire pour s'assurer de la validité de résultats obtenus et pour remonter au mécanisme probable d'inhibition de la corrosion.

### II.4.1. Méthode gravimétrique

C'est une méthode classique qui constitue une mesure directe de la vitesse moyenne de corrosion. Cependant, sa reproductibilité n'est pas toujours appréciable, car son emploi impose les conditions d'une dissolution générale et l'absence de la formation d'une couche épaisse au cours de la corrosion ou de son inhibition, ce qui peut en limiter l'emploi. Sa mise en œuvre est relativement simple et ne nécessite pas un appareillage important.

Toutefois, cette méthode ne permet pas l'approche des mécanismes mise en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à mesurer la perte de masse  $\Delta m$  des échantillons de surface  $S$  pendant le temps  $t$  d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion est donnée par la relation 2 :

$$W = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (2)$$

où  $\Delta m$  est la perte de masse exprimée en mg,  $t$  le temps de l'immersion en heures, et  $S$  c'est la surface de l'échantillon en  $\text{cm}^2$ .

L'efficacité inhibitrice est déterminée par la relation suivante :

$$E_{PM} = \left( \frac{W_0 - W}{W_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

Avec  $W_0$  et  $W$  sont les vitesses de corrosion respectivement en absence et en présence de l'inhibiteur.

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans la difficulté devant laquelle on se heurte pour éliminer complètement les produits de corrosion sans attaquer le métal de base. Rappelons que la gravimétrie est la méthode qui reflète au mieux le phénomène de la corrosion tel qu'il est à l'état réel.

### II.4.2. Méthode électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation est un appareillage électrochimique (Figure II.1.) formé d'un potentiostat de type (Radiomètre analytique PGZ 100) et contrôlé par un logiciel d'analyse (Voltmaster 4). Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiocinétique avec une vitesse de balayage de potentiel de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Cette valeur est suffisamment faible, ce qui permet de s'approcher le plus possible des conditions de l'état quasi-stationnaire du système étudié. Cependant, il ne faut pas qu'elle soit trop faible pour éviter une polarisation excessive et une forte dégradation artificielle de l'électrode.



*Figure II.1. : Dispositif électrochimique. Potentiostat PGZ 100.*

Nous utilisons pour tous les essais électrochimiques un montage classique constitué d'une cellule à trois électrodes, thermostatée et à double parois qui comprend :

- ✓ Une électrode de travail en acier doux (même dimension et composition).
- ✓ Une électrode de référence qui est une électrode au calomel saturée (ECS,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ).
- ✓ Une contre-électrode consistant en une grille de platine reliée par un fil de platine.

Les méthodes électrochimiques permettent d'appréhender l'étude de la corrosion selon deux points de vue. D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de l'adsorption est possible soit par suivi du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de l'interface entre un métal/environnement, soit par voltammétrie cyclique à vitesse de balayage élevée. L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique, etc.) permet, quant à lui, d'accéder aux étapes de réaction et aux paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert, capacité du film, etc.).

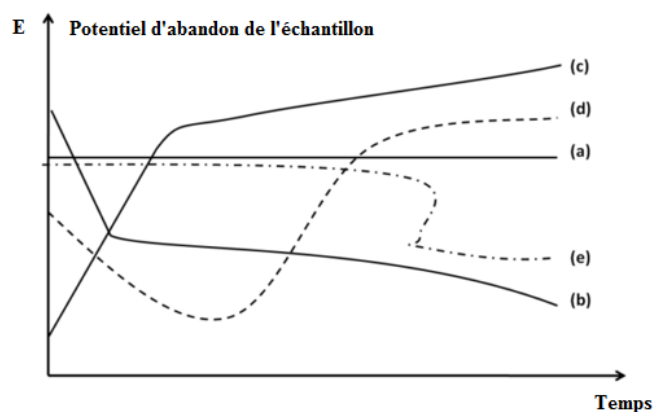
Avant le tracé des courbes intensité-potentiel et d'enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel libre de corrosion pendant une demi-heure.



Dans cette thèse, nous nous sommes servis des techniques électrochimiques stationnaires issues de l'exploitation des courbes intensité-potentiel ainsi que des méthodes transitoires basées sur la mesure de l'impédance électrochimique.

### II.4.2.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel d'abandon, potentiel libre, de repos ou encore spontané. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [1]. Il est mesuré par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée (ECS). Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide [2]. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation [3,4].



**Figure II.2.** : Suivi du potentiel en circuit ouvert.

Plusieurs types de courbes sont habituellement enregistrées (Figure II.2) où :

- a) le potentiel demeure constant, l'interface n'est pas modifiée au cours du temps,
- b) le potentiel ne cesse de décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par une attaque continue du métal,
- c) le potentiel croît continuellement, le matériau se passive, il s'anoblit,
- d) la passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée,
- e) l'interface métal-milieu, stable pendant un certain temps, peut être modifiée brutalement [2].

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamique ou d'impédance électrochimique [5]. La valeur stable du potentiel libre est le potentiel de

corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

### II.4.2.2. Technique électrochimique stationnaire

Cette technique stationnaire permet l'accès à la cinétique régissant le processus interfacial métal/solution. Le tracé des courbes de polarisation constitue une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique et ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global régissant l'interface métal/solution. Ces courbes permettant de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques du système métal solution, parmi les caractéristiques de ces courbes, nous citons :

- ✓ Le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ),
- ✓ La densité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ),
- ✓ Les pentes de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ) et anodiques ( $\beta_a$ ),
- ✓ Les courants limites de diffusion.

#### II.4.2.2.1. Principe

Cette technique consiste à imposer, entre l'électrode de travail et celle de référence, une variation de potentiel  $\Delta E$  linéaire et à enregistrer l'évolution de la densité de courant  $i$  qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode :  $i = f(E)$  ou  $E = f(i)$ , qui renseigne sur la cinétique globale des réactions d'électrode mises en jeu (transfert de charges, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode etc.). Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode de travail prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion  $E_{corr}$ .

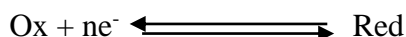
Cette méthode donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend de la cinétique régissant le processus électrochimique interfacial. On distingue trois principales catégories de réaction de corrosion, suivant l'étape réactionnelle limitante :

- ✓ La corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges pur (cinétique d'activation pure) à l'interface métal/électrolyte.
- ✓ La corrosion contrôlée par la lenteur du transport de masse (cinétique de diffusion pure) de l'oxydant ou des produits de corrosion (étape cinétiquement déterminante).
- ✓ La corrosion contrôlée par un processus mixte (cinétique activation-diffusion).

II.4.2.2.2. Cinétique d'activation pure

Dans le cas où les réactions opérant à l'électrode sont limitées par le transfert de charges, l'équation de Butler-Volmer donne une relation entre la surtension  $\Delta E$  définie comme l'écart entre le potentiel appliqué au système  $E$  et sa valeur à l'équilibre  $E_{eq}$  et la densité de courant  $i$  :

Soit une réaction électrochimique :



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

$$i(\Delta E) = i_{ox} - i_{red} = i^0 \times \left[ \exp\left(\frac{\alpha \times n \times F \times \Delta E}{R \times T}\right) - \exp\left(\frac{(\alpha - 1) \times n \times F \times \Delta E}{R \times T}\right) \right] \quad (4)$$

Avec  $i(\Delta E)$  : intensité de courant globale correspondant à la surtension  $\Delta E = E - E_{eq} = \eta$

$i_{ox}$  : densité de courant d'oxydation,

$i_{red}$  : densité de courant de réduction,

$i^0$  : densité de courant d'échange ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),

$\alpha$  : coefficient de transfert électronique ( $0 < \alpha < 1$ ),

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),

$T$  : température absolue (K),

$F$  : constante de Faraday ( $96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),

$n$  : nombre d'électrons mis en jeu,

$\Delta E$  : surtension appliquée à l'électrode (V),

Les courbes intensité-potential traduisent donc, en fonction de la surtension anodique ou cathodique de l'électrode, la variation de la quantité :  $i = |i_a| + |i_c|$

On peut introduire dans l'équation 4 les coefficients de Tafel anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$  qui sont définis comme suit:

$$\beta_a = \frac{R \times T}{\alpha \times n \times F} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{R \times T}{(1 - \alpha) \times n \times F} \quad (5)$$

On obtient ainsi :

$$i(\Delta E) = i^0 \times \left[ \exp\left(\frac{\Delta E}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta E}{\beta_c}\right) \right] \quad (6)$$

III.2.2.3. Tracé des courbes de polarisation

➤ **Méthode de Tafel**

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer (Equation 4) permet d'obtenir expérimentalement les paramètres cinétiques  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ ,  $\beta_a$ , et  $\beta_c$ . Une représentation logarithmique de la densité de courant est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de  $i$  et la surtension  $\Delta E$ , lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée (Figure II.3.). Dans ce cas, les pentes de Tafel cathodique et anodique peuvent être définies selon les relations 7 et 8 :

$$\beta_a = \frac{d(\Delta E)}{d \log i_a} \quad (7)$$

$$\beta_c = \frac{d(\Delta E)}{d \log i_c} \quad (8)$$

Quand la valeur absolue de la surtension est suffisamment grande, l'un des deux processus, cathodique ou anodique, prédomine sur l'autre. L'équation 9 devient alors, pour le domaine anodique :

$$i(\Delta E) = i^0 \times \exp \left[ \frac{\Delta E}{\beta_a} \right] \quad (9)$$

Le logarithme népérien donne :

$$\text{Ln}(i(\Delta E)) = \text{Ln } i^0 + \frac{\Delta E}{\beta_a} \quad (10)$$

En passant au logarithme à base décimale, on obtient :

$$\text{Log}|i(\Delta E)| = \text{Log}|i^0| + \frac{\Delta E}{2.303 \times \beta_a} \quad (11)$$

De même façon, pour le domaine cathodique la relation qui relie le logarithme de la densité de courant à la surtension est défini par :

$$\text{Log}|i(\Delta E)| = \text{Log}|i^0| - \frac{\Delta E}{2.303 \times \beta_c} \quad (12)$$

Les équations de Tafel 11 et 12 décrivant les limites anodique et cathodique de l'équation de Butler-Volmer. L'inverse de la pente de ces droites permet de déterminer  $\beta_a$  et  $\beta_c$ .

Pour une surtension nulle, les relations 11 et 12 deviennent :

$$\text{Log } i_a = \text{log}|i_c| = \text{log } i^0 \quad (13)$$

L'intersection des droites de Tafel cathodique et anodique permet donc de déterminer la densité de courant d'échange  $i^0$  (Figure II.3.).

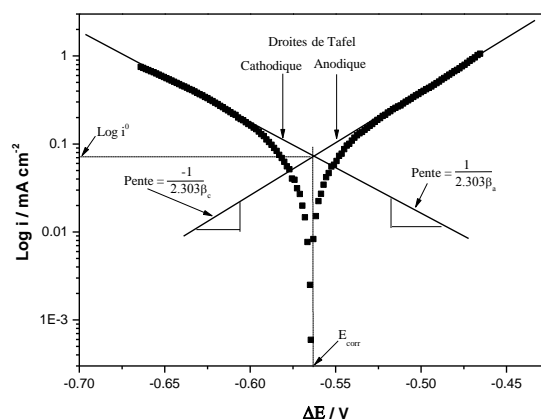


Figure II.3. : Représentation schématique d'une courbe densité de courant- potentiel et des droites de Tafel.

### ➤ Méthodes de Stern

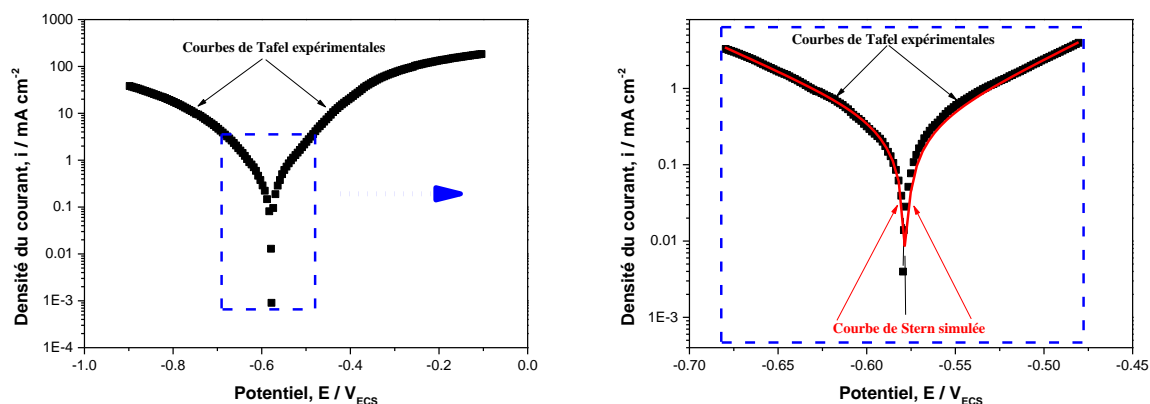
Pour un système redox multiple, la densité du courant d'échange devient la densité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ). La détermination par une méthode électrochimique indirecte de la valeur de  $i_{corr}$  a donné lieu à un très grand nombre de travaux dont plusieurs ne présentent pas un grand caractère d'originalité par rapport aux publications originales de Stern et Geary [6] qui ont laissé leurs noms aux deux méthodes. Elles sont purement et simplement calquées sur la détermination du courant de corrosion de deux couples redox en cinétique électrochimique. Au potentiel mixte correspond le potentiel de corrosion et le courant de corrosion. Les difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent à celles liées au fait que  $E_{corr}$  est un potentiel mixte.

L'impossibilité de calculer  $i_{corr}$  à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodiques et cathodiques contribuent de manière appréciable au courant global. La 1<sup>ère</sup> méthode est une méthode d'extrapolation (méthode de Stern), la 2<sup>ème</sup> est une méthode locale (Méthode de Stern & Geary). Toutes deux reposent sur une forme analytique des relations élémentaires  $i = f(E)$  [7].

#### ✓ Représentation de Stern

L'hypothèse fondamentale est l'existence des lois de Tafel pour les deux composantes ou pour l'une d'entre elles si l'autre garde une valeur constante (processus cathodique limité par la diffusion de l'oxygène dissous) [1]. Les processus cathodiques sont plus souvent de type

Tafélien que les processus anodiques [2]. Le principe de la technique d'extrapolation est présenté dans la Figure II.4.



**Figure II.4.** : Principe d'obtention des courbes de Stern et comparaison des résultats expérimentaux des courbes intensité-potential avec les résultats de la régression non linéaire selon l'équation de Stern.

Dans la méthode de Stern, la détermination des paramètres électrochimiques  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  à partir des courbes intensité-potential, se fait à l'aide d'une régression non linéaire par le logiciel Origin<sup>®</sup> 9.0 (OriginLab<sup>®</sup>) en utilisant l'équation de Stern [8].

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \times \left( \exp^{b_a \times (E - E_{corr})} - \exp^{b_c \times (E - E_{corr})} \right) \quad (14)$$

où  $b_a$  et  $b_c$  sont respectivement les constantes de Tafel des réactions anodique et cathodique ( $V^{-1}$ ). Ces constantes sont liées à la pente du Tafel  $\beta$  ( $V \cdot \text{dec}^{-1}$ ) en échelle logarithmique par l'Equation 15:

$$\beta = \frac{\ln 10}{b} \quad (15)$$

Toutefois, pour ce calcul, la gamme du potentiel appliqué a été limitée à  $E_{corr} \pm 100$  mV. Outre, une divergence systématique significative peut être parfois observée pour les deux branches anodique et cathodique [9].

Il est important de signaler qu'en milieu faiblement conducteur (solution ayant une résistance d'électrolyte ou de solution  $R_s$ , un peu grande), les courbes de polarisation intensité-potential seront déformées par la présence d'une chute ohmique non compensée. L'exploitation de ces courbes ne pourra être effectuée qu'à partir des courbes corrigées de la chute ohmique selon la relation 16 :

$$R_{réelle} = E_{lue} + (R_s \times I) \quad (16)$$

✓ Représentation de Stern & Geary

Une seconde représentation, dite de Stern & Geary [10], au voisinage de  $\Delta E = 0$ , permet de déterminer la résistance de polarisation  $R_p$ , pente de la courbe  $E = f(i)$  (Figure II.5).

$$R_p = \left( \frac{dE}{di} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (17)$$

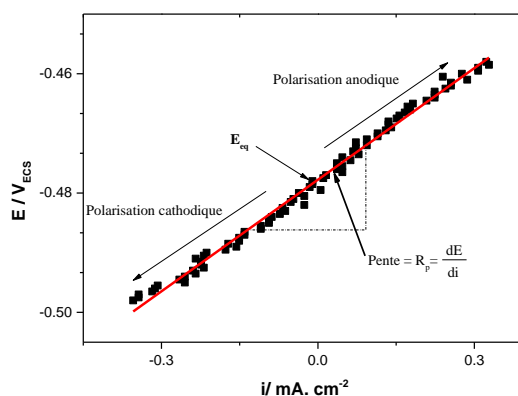
Ainsi, en dérivant la relation 5 qui relie la densité de courant  $i(\Delta E)$  en fonction de la surtension  $\Delta E$ , on obtient [7] :

$$R_p = \frac{1}{i^0 \left[ \left( \frac{1}{\beta_c} \right) + \left( \frac{1}{\beta_a} \right) \right]} = \frac{1}{i^0 \left[ \left( \frac{n \times F \times (1 - \alpha)}{R \times T} \right) + \left( \frac{n \times F \times \alpha}{R \times T} \right) \right]} \quad (18)$$

D'où

$$R_p = \frac{R \times T}{n \times F \times i^0} \quad (19)$$

Le tracé de la droite qui relie le potentiel mesuré  $E$  en fonction de la densité du courant  $i$  pour une valeur de potentiel comprise entre -20 mV et 20 mV autour du potentiel d'équilibre  $E_{eq}$ , permet déterminer la valeur de  $R_p$  (Figure II.5).

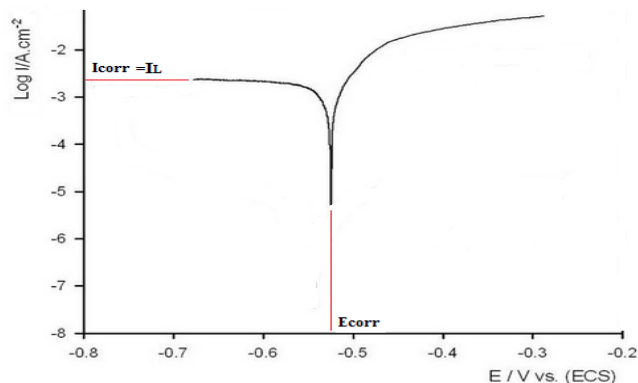


**Figure II.5.** : Représentation de Stern & Geary pour une valeur de surtension de 20 mV autour du  $E_{eq}$ .

II.4.2.2.4. Cinétique de diffusion pure

La Figure II.6. représente un processus électrochimique de corrosion où la vitesse de la réaction cathodique est déterminée complètement par le processus de diffusion. Dans ce cas particulier, la courbe anodique (dissolution du métal) coupe la courbe cathodique (réduction de l'espèce en solution, par exemple de l'oxygène dissous) au niveau du palier de diffusion

correspondant au courant limite de diffusion  $I_L$ . La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas, la vitesse de corrosion est affectée par la rotation de l'électrode de travail.



**Figure II.6.** : Représentation schématique d'un processus de corrosion sous contrôle de diffusion pure.

#### II.4.2.2.5. Cinétique mixte

Dans le cas où le processus électrochimique est sous contrôle mixte d'activation-diffusion, l'intersection des courbes individuelles n'a plus lieu au niveau du palier de diffusion, mais dans la partie ascendante de la courbe cathodique. Du fait de l'influence de la diffusion. La droite de Tafel ne peut être directement mise en évidence dans le domaine cathodique. Dans ces conditions, on doit effectuer une correction de la diffusion afin de faire apparaître la partie linéaire correspondant à la droite de Tafel que l'on extrapole au potentiel de corrosion pour obtenir  $i_{corr}$ . Cette correction se fait en appliquant l'équation 20.

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I^*} + \frac{1}{I_L} \quad (20)$$

$I$  Le courant mesuré correspondant au processus mixte.

$I^*$  Le courant corrigé de la diffusion.

$I_L$  Le courant limite du palier de diffusion.

#### II.3.2.2.6. Avantages et inconvénients de la méthode de polarisation potentiodynamique

Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion :

- ✓ Sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire.
- ✓ Elle est suffisamment sensible pour déterminer à la fois les fortes et faibles vitesses de corrosion.



Néanmoins, il faut noter que son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions cathodiques et anodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (c'est le cas des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

### ***II.4.2.3. Technique transitoire : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)***

Les techniques non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de tel sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu.

#### ***II.4.2.3.1. Principe***

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la Figure II.7 afin de s'assurer de travailler dans un domaine linéaire.

Le mode de perturbation (potentiostatique ou galvanostatique) dépend du système électrochimique, en particulier de la forme de la courbe intensité-potentiel au voisinage du point de polarisation. Le mode galvanostatique sera préféré lorsque les courants au voisinage du potentiel de polarisation sont importants et peuvent entraîner une dégradation de l'électrode de travail. En mode potentiostatique, un signal perturbateur de type sinusoïdal  $\Delta E$  donnera une réponse en courant  $\Delta I$  de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel :

$$\Delta E = |\Delta E| \times \sin(\omega \times t) \quad (21)$$

$$\Delta I = |\Delta I| \times \sin[(\omega \times t) + \varphi] \quad (22)$$

L'impédance  $Z(\omega)$  est défini comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j \times \omega \times t)}{|\Delta I| \exp[j \times ((\omega \times t) - \varphi)]} = |Z| \times \exp(-j \times \varphi) \quad (23)$$

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

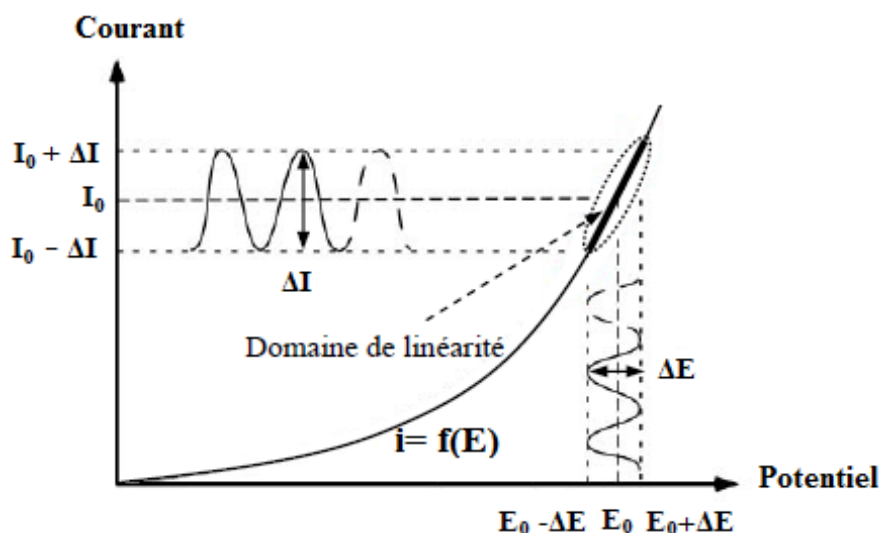
$\varphi$  :

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + (j \times Z_{im}(\omega)) \quad (24)$$

$$|Z| = (Z_{re}^2 + Z_{im}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left( \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \right) \quad (26)$$

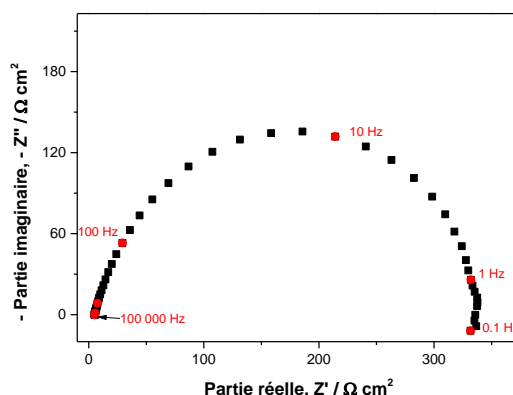
La force de cette technique par rapport à la technique de la courbe de polarisation, est de pouvoir différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés aux hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée est plus petite, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [11].



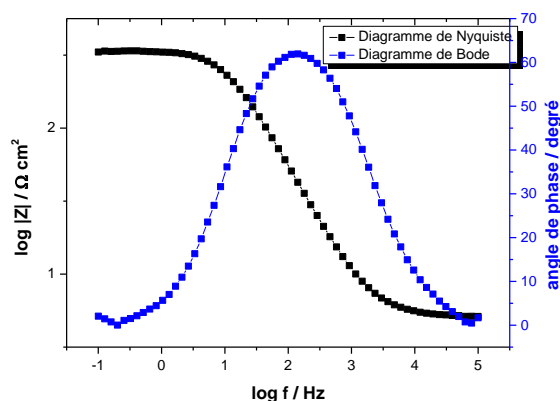
**Figure II.7.** : Principe d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation Sinusoïdale.

Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique : la représentation de Nyquist (Figure II.8.) obtenue en traçant l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle, et la représentation de Bode (Figure II.9.) en traçant le module de l'impédance et la phase en fonction du logarithme décimale de la fréquence. Ces diagrammes complémentaires permettent de déterminer des constantes de temps

caractéristiques de différents phénomènes (transfert de charges, diffusion etc.) se produisant à l'interface métal/solution.



**Figure II.8.** : Représentation de Nyquist d'un diagramme d'impédance électrochimique.



**Figure II.9.** : Représentation de Bode d'un diagramme d'impédance électrochimique.

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée, par analogie, à une impédance électrique. Chaque phénomène physicochimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un ensemble de composantes électriques (résistance, condensateur, bobine, etc....) placés en série ou en parallèle constituant ainsi un Circuit Electrique Equivalent (CEE). Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance  $R$ , capacité  $C$ , inductance  $L$ , etc.), associés aux phénomènes physico-chimiques. L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution en fonction du temps. Plusieurs auteurs ont utilisé ces outils de modélisation pour attribuer les

phénomènes observés à des phénomènes physicochimiques [12–17], et déterminer les résistances associées à chaque couche.

### II.4.2.3.2. Interprétation des diagrammes de Nyquist

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables, sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un CEE, composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont :

La résistance d'impédance  $R$ , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation). La capacité de l'impédance est calculée via la relation suivant :

$$Z_c = -\frac{j}{C \times \omega} \quad (27)$$

Ainsi l'inductance de l'impédance est :

$$Z_L = +j \times L \times \omega \quad (28)$$

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

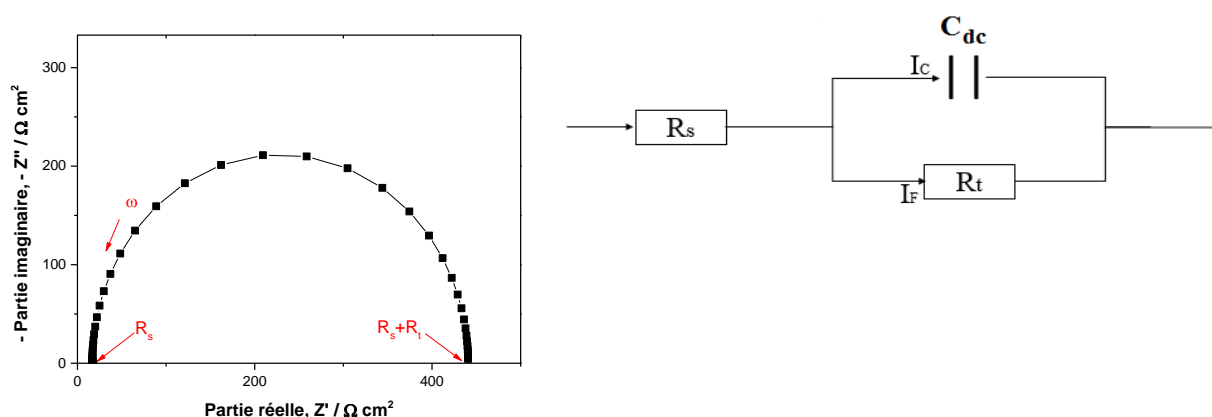
- ✓ Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système,
- ✓ Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

### II.4.2.3.3. Transfert de charges

La majorité des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique  $I_F$  et le courant de charge de la double couche  $I_c$  peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant  $I$  traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_C \quad (29)$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un demi-cercle dans le plan de Nyquist, et elle peut être modélisée théoriquement par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (Figure II.10.).



**Figure II.10.** : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charges et circuit électrique équivalent correspondant.

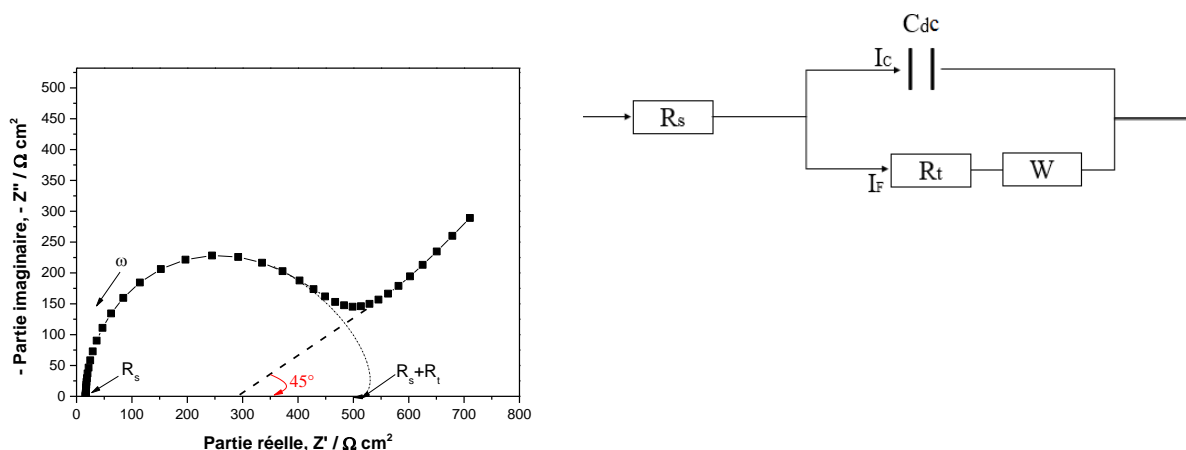
La résistance  $R_s$  du circuit de Randles correspond à la résistance de solution de conductivité finie. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini  $\omega \rightarrow \infty$ , la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte  $R_s$ .

Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité de double couche notée  $C_{dc}$ ). La résistance de transfert de charges  $R_t$  est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique,  $R_t$  est identifiée à la résistance de transfert de charges.

#### II.4.2.3.4. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation du métal, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charges, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (Figure II.11.). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

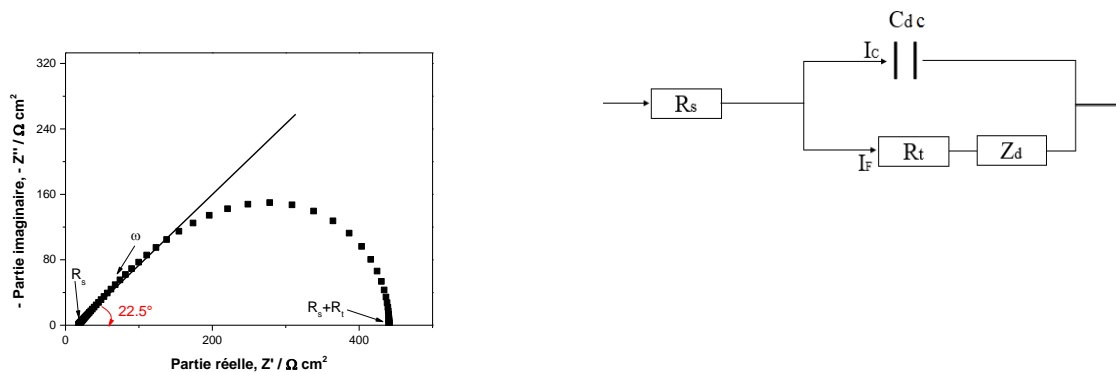
Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche  $C_{dc}$ ) en parallèle avec l'impédance de diffusion dite de Warburg,  $W$ , montée en série avec la résistance de transfert de charges,  $R_t$ .



**Figure II.11.** : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent correspondant.

#### II.4.2.3.5. Electrode poreuse

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion aux hautes fréquences, qui forme un angle de  $22,5^\circ$  avec l'axe des abscisses (Figure II.12.).



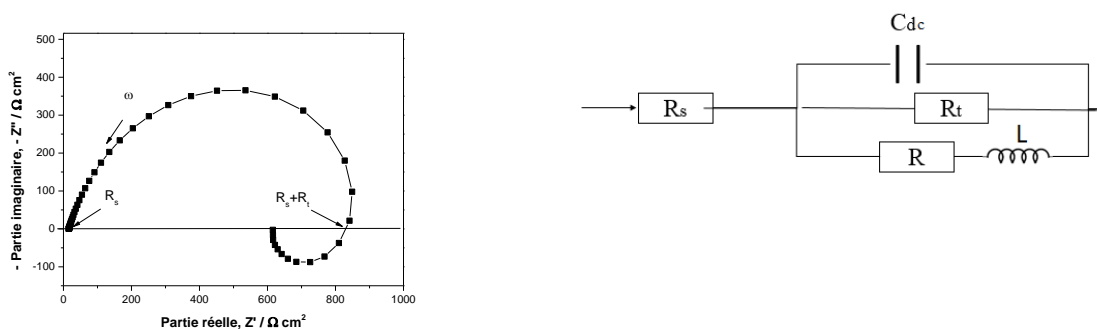
**Figure II.12.** : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent correspondant.

L'impédance de Warburg,  $W$ , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée  $Z_d$  [18]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également

donner des informations sur la géométrie des pores de la couche. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

#### II.4.2.3.6. Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (Figure II.13.). Elle est modélisée par une résistance  $R$  et une inductance  $L$  en parallèle avec le circuit de Randles.

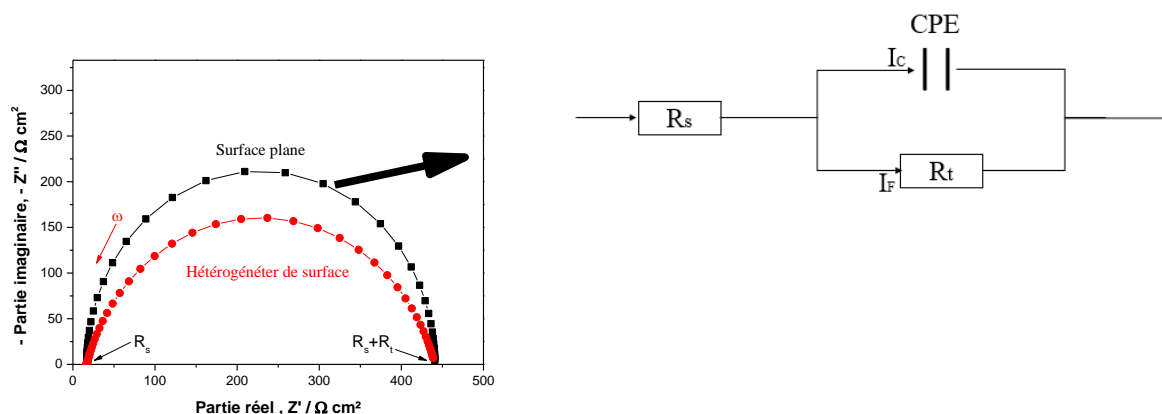


**Figure I.13.** : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent correspondant.

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés aux basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente aux basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

#### II.4.2.3.7. Hétérogénéités de surface

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive aux hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (Figure II.14.). La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors de remplacer cette capacité par un élément à phase constante (CPE), représenté par la valeur  $n$ .



**Figure I.14.** : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent correspondant [19].

Il faut préciser que plusieurs représentations existent dans la littérature pour décrire l'impédance d'un CPE. Dans cette étude, les CPE utilisés sont définis selon Bentiss et al.[20] via l'équation 30 :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Y \times (j \times \omega)^n} \quad (30)$$

où  $Y$  est une constante ayant pour unité  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$  et  $(0 < n < 1)$  traduit la non-idéalité par rapport à une capacité pure ( $n = 1$ ).

Si  $n$  est proche de 0, le CPE représente une résistance, s'il est proche de -1, le comportement est celui d'une inductance et enfin pour  $n = 0,5$ , le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg.

### II.4.3. Méthodes d'analyse

#### II.4.3.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB), en anglais *Scanning Electron Microscopy* (SEM) est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Cette technique de microscopie électronique capable de produire des images de très haute résolution de la surface d'un échantillon conducteur en utilisant le principe des interactions électron-matière. Dans notre travail, les micrographies de la surface des électrodes métalliques et la détermination de leur composition élémentaire ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Quanta 200 de la compagnie FEI (Figure II. 15.).

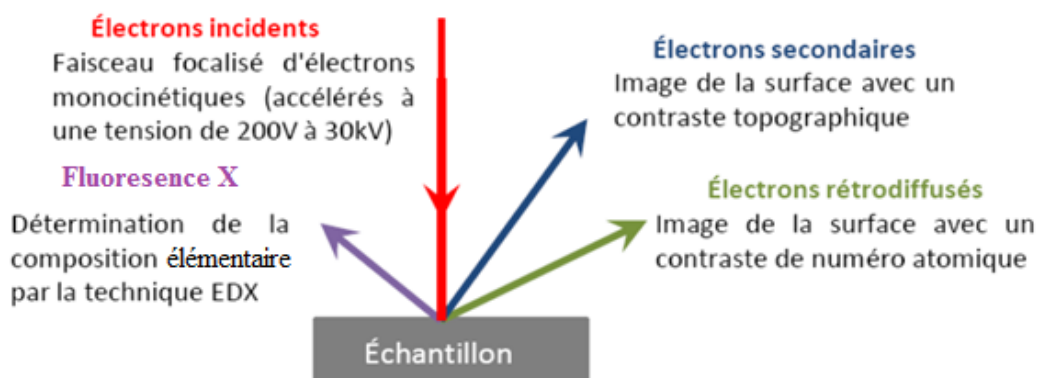




**Figure II.15.** : Photographie du microscope électronique à balayage Quanta 200.

Cette instrumentation permet de réaliser des micrographies de la surface des électrodes avec une résolution nanométrique et d'effectuer des micro-analyses chimiques sur tous types d'échantillon métalliques. La résolution est de 5 nm et les grossissements peuvent aller de 6X à  $10^6$ X.

La surface de substrat d'acier doux est balayée par un faisceau d'électrons (obtenu dans notre cas à partir d'un filament de tungstène soumis à une puissance de 10 000 kV) qui, va interagir avec le substrat métallique (Figure II.16.). Cette interaction électrons-substrat engendre l'émission de particules et de rayonnement. L'acquisition, par des détecteurs appropriés, des différents signaux émis permet d'étudier la topographie, la composition élémentaire et la microstructure de la surface conductrice [21].



**Figure II.16.** : Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.

Les électrons secondaires sont émis à partir de la surface d'acier doux et l'émission est d'autant plus importante que le relief est accentué. La détection des électrons secondaires permet de réaliser des images avec un contraste topographique.

Les détecteurs d'électrons secondaires sont :

- ✓ *Gaseous secondary electron (GSED- mode environnemental),*
- ✓ *Large Field (LFD - mode low vacuum),*
- ✓ *Everhart-Thornley (ETD - mode haut vide).*

Les électrons rétrodiffusés émis lors de l'interaction électrons-substrat sont sensibles au numéro atomique des éléments composant le substrat d'acier doux. En effet, les éléments légers engendreront l'émission de moins d'électrons rétrodiffusés (ils apparaîtront sombres sur l'image) que les éléments lourds (qui apparaissent clairs sur l'image). On peut donc obtenir des images avec un contraste de phases et déterminer le taux de couverture d'une phase par rapport à l'autre.

Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont :

- ✓ *Gaseous analytical (GAD - mode haut vide, bas vide et environnemental),*
- ✓ *Backscattered electron (BSED - mode haut vide et bas vide).*

Pour caractériser la composition chimique d'acier doux, on utilise la technique EDX (Energie Dispersive X-ray) basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-substrat. Notre système (EDAX GENESIS APEX 2i) avec Détecteur SDD (Silicon Drift Detector) sans azote liquide permet de réaliser des spectres EDX et donc d'effectuer des analyses élémentaires quantitatives et qualitatives [22].

### ***II.4.3.2. Analyse des huiles essentielles par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)***

La séparation et l'identification des différents composés chimiques des huiles essentielles ont été réalisées par CPG (Ultra GC Trace<sup>®</sup>), couplée à un SM de type (PolarisQ<sup>®</sup>) à l'unité d'analyse GC/MS et GC, à la Cité d'Innovation et Transfert Technologique (CITT)-USMBA-Fès (Figure II.17.).

Les caractéristiques relatives au séparation et à l'identification des huiles essentielles sont les suivantes :

#### **Chromatographie en Phase Gazeuse :**

Société : Thermo-scientific

Type d'appareillage : UltraFast TRACE GC Ultra

Colonne capillaire apolaire en silice de type (Wcot Fused Silica)

Phase stationnaire (CP-SIL5CB),

Longueur =60 m ×0,32mm

Epaisseur=1.25 µm

Programmation de température : 40 à 280 °C

Raison de 5 °C/min

Température d'injection : 280 °C

Quantité injectée : 1 µl

Débit : 1.5ml/min

Durée de traitement : 60 min

Type d'injection : split/splitless

Gaz vecteur : Hélium

### **Spectrométrie de masse**

Type d'appareillage : PolarisQ

Mode d'ionisation : Impact Electronique (IE)

Energie d'ionisation : 70 eV

Température de la source : 250°C.

Masse-gamme : 50 – 500 daltons

Les constituants de l'huile essentielle ont été identifiés par comparaison de leurs spectres de masse avec ceux répertoriés dans une bibliothèque de type (NIST-MS).



*Figure II.17. : GC-MS utilisée pour l'analyse.*

## II.5. CONCLUSION

Ce chapitre est consacré aux méthodes d'études et condition expérimental où nous étudierons l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1 M par trois huiles essentielles à savoir *Mentha piperita*, *Armoise abrotanum* et *Thymus sahraouian*. Pour cela, en optant pour la technique de perte de masse et les techniques électrochimiques (polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique). Ainsi, nous développerons la détermination de quelques paramètres cinétiques liés au phénomène de la corrosion. Par la suite, nous associerons à cela, la caractérisation de la surface de l'acier doux par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la détermination de la composition chimique des huiles essentielles par la chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée au spectrométrie de masse (MS).

## **II.5. RÉFÉRENCES**

- [1] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, *Prévention et lutte contre la corrosion - Une approche scientifique et technique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2004.
- [2] G. Béranger, H. Mazille, *Corrosion Des Metaux Et Alliages*, Hermès Science, Paris : Lavoisier, 2002.
- [3] C. Mendibide, *Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique.*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [4] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, *Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods*, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 1076–1084. doi:10.1016/j.electacta.2005.06.001.
- [5] P.S. David, *Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma.*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [6] M. Stern, A.L. Geary, *Electrochemical Polarization*, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 559. doi:10.1149/1.2428653.
- [7] R. Winston Revie, H.H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering*, A John Wiley & Sons, INC, 2008. doi:10.1179/000705972798323134.
- [8] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004.
- [9] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Tourir, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, *Inhibitive properties of 2,5-bis(n-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water*, *Corros. Sci.* 80 (2014) 442–452. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.067.
- [10] E. McCafferty, *Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method*, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3202–3215. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.046.
- [11] D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*, first edit, Swiss academic, Lausanne, 2007. doi:10.1016/S1369-7021(07)70081-0.
- [12] E. Gutiérrez, J.A. Rodríguez, J. Cruz-Borbollaa, J.G.A.-R.P. Thangarasu, *Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives*, *Corros. Sci.* 108 (2016) 23–35. doi:10.1016/j.corsci.2016.02.036.

- [13] M.H. Hussin, A. Abdul, M. Nasir, M. Ibrahim, N. Brosse, The capability of ultrafiltrated alkaline and organosolv oil palm (*Elaeis guineensis*) fronds lignin as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl solution, *MEASUREMENT*. 78 (2016) 90–103. doi:10.1016/j.measurement.2015.10.007.
- [14] Z. Salarvand, M. Amirnasr, M. Talebian, K. Raeissi, S. Meghdadi, Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M HCl solution by trace amount of 2-phenyl-benzothiazole derivatives: Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies, Elsevier Ltd, 2016. doi:10.1016/j.corsci.2016.11.002.
- [15] E. Kowsari, S.Y. Arman, M.H. Shahini, H. Zandi, A. Ehsani, R. Naderi, A. Pourghasemi, Hanza, M. Mehdipour, In situ synthesis, electrochemical and quantum chemical analysis of an amino acid-derived ionic liquid inhibitor for corrosion protection of mild steel in 1M HCl solution, *Corros. Sci.* 112 (2016) 73–85. doi:10.1016/j.corsci.2016.07.015.
- [16] N.D. Gowraraju, S. Jagadeesan, K. Ayyasamy, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, C. Subramanian, Adsorption characteristics of Iota-carrageenan and Inulin biopolymers as potential corrosion inhibitors at mild steel/sulphuric acid interface, *J. Mol. Liq.* 232 (2017) 9–19. doi:10.1016/j.molliq.2017.02.054.
- [17] G.L.F. Mendonça, S.N. Costa, V.N. Freire, P.N.S. Casciano, A.N. Correia, P. de Lima-Neto, Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods, *Corros. Sci.* 115 (2017) 41–55. doi:10.1016/j.corsci.2016.11.012.
- [18] L. Gassa, J. Vilche, M. Ebert, Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 677–685. <http://link.springer.com/article/10.1007/BF01008882>.
- [19] B.A. Boukamp, M.W. Den, O. Henny, J.M. Bouwmeester, Transport processes in mixed conducting oxides: combining time domain experiments and frequency domain analysis, *J Solid State Electrochem.* 8 (2004) 592–598. doi:10.1007/s10008-003-0493-6.
- [20] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhelifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies, *Corros. Sci.* 90 (2015) 572–584. doi:10.1016/j.corsci.2014.10.052.
- [21] C.E. Lyman, D.E. Newbury, J. Goldstein, D. Willians, A. Roming, A.J.P. Echlin, C. Fiori, D. Joy, E. Lifshin, K. Peters, Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, and

analytical electron microscopy: a laboratory workbook, First Edit, A Division of Plenum Publishing Corporation, 1990. doi:10.1007/978-1-4613-0635-1.

[22] M. Chaussemier, E. Pourmohtasham, D. Gelus, N. Pécoul, H. Perrot, J. Lédion, H. Cheap-Charpentier, O. Horner, State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article, Desalination. 356 (2015) 47–55. doi:10.1016/j.desal.2014.10.014.

# CHAPITRE III

*Insights into a green corrosion inhibitor  
for mild steel in 1 M HCl through  
confrontation of five methods and eight  
adsorption isotherms*



**Insights into a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl through confrontation of five methods and eight adsorption isotherms**

**Z. Bensouda<sup>1\*</sup>, M. Driouch<sup>1</sup>, K.M. Emran<sup>2\*</sup>, M. Sfaira<sup>1</sup>, A. Farah<sup>3</sup>, M. Ebn Touhami<sup>4</sup>  
and B. Hammouti<sup>5</sup>**

<sup>1</sup> Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, de Modélisation et d'Environnement. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah USMBA, Faculté des Sciences BP 1796-30000Fès-Atlas, Morocco.

<sup>2</sup> Department of Chemistry, College of Science, Taibah University, Al-Madinah Al-Monawarah, PO Box4050, Saudi Arabia.

<sup>3</sup> Laboratoire de Chimie Organique Appliquée. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah USMBA, Faculté des Sciences et Techniques. Route Immouzer Fès, Morocco.

<sup>4</sup> Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et Environnement : Modélisation et Application, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofaïl, BP. 133-14000, Kénitra, Morocco.

<sup>5</sup> Laboratoire de Chimie Appliquée et environnement (LCAE-URAC18), Faculté des Sciences, Université Mohammed Premier, Oujda-60000, Morocco.

\*Corresponding authors: [bensouda@yahoo.com](mailto:bensouda@yahoo.com) & [kabdalsamad@taibahu.edu.sa](mailto:kabdalsamad@taibahu.edu.sa)

**Abstract**

The *Mentha Piperita* essential oil (MPEO) rich in anthraquinone,1-(p-fluorophen) as major compound (42.8 %) has been examined as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl. Gravimetric, polarization curves (Tafel, Stern & Geary as well as Stern methods) and electrochemical impedance spectroscopy measurements were used to evaluate the inhibition performance of MPEO. The results obtained from different techniques were in best accord. The inhibiting efficiency, reaching circa 87% at 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO, was found to increase with rise of inhibitor concentration, whereas the increase of temperature was in favour of its slow decrease. The adsorption data fitted well to Langmuir, Flory-Huggins, Langmuir-Freundlich, El-Awady, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms models and involved both chemisorption and physisorption. Scanning electron microscopic results testified the formation of a protective film onto the mild steel in the presence of MPEO.

**Keywords:** *Mentha Piperita*; Anthraquinone; Acid Corrosion; Inhibition; Adsorption isotherms.

### **III.1. INTRODUCTION**

Corrosion is a natural phenomenon widely defined as degradation of metal surfaces in contact with an aggressive environment. The direct and indirect consequences of corrosion are quite many and are considered as a major problematic in industry, constructions and civil services. Mild steel appears to be extensively used for structural applications because of its low cost. However, its susceptibility to be rusting in humid air and high dissolution rate in acidic solutions, are the major inconvenient for its use on larger scale without protection.

Hydrochloric acid is generally used in industries for cleaning, descaling and pickling of steel structures, such as reactors, agitators, pumps, drain, etc., which are subject of considerable metal dissolution. To slow down the aggressiveness of this acid, the use of inhibitors is the most practical protection method against corrosion process. Considerable synthetic compounds have been tested and are still being to evaluate their corrosion inhibition potential [1–5].

Though many synthetic molecules presented good potential against corrosion, the greater part of them is extremely toxicant to both human and environment. The safety and environmental issues of corrosion inhibitors, arisen in industries, have always been a global concern. The toxicity may manifest either during the synthesis of the molecules or during its application [6]. Consequently, as a result of environmental concern, for these synthetic compounds, researches into the practice of eco-friendly compounds, as green corrosion inhibitors, for mild steel have intensified to substitute toxic chemicals currently in use. Indeed, in the most recent decade, several studies have been completed on corrosion inhibition by using plant extract [7,8], purified compounds [9,10] and essential oils [11–20]. All of them have been announced as good inhibitors for different metals and alloys in different acidic media.

This study aims at the investigation of the effect of *Mentha Piperita* essential oil, denoted hereafter MPEO, on mild steel corrosion inhibition in molar hydrochloric solution. The extraction of MPEO is done by hydrodistillation using a Clevenger-type apparatus and identification of MPEO components is given by spectral analysis of gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC–MS). The corrosion performance is conducted by coupling gravimetric, electrochemical associated with scanning electron microscopy techniques. The adsorption and inhibition efficiency of MPEO inhibitor are investigated and the thermodynamic along with kinetic parameters in the absence and presence of MPEO are calculated and discussed.

## **III.2. EXPERIMENTAL**

### **III.2.1. Plant material**

Samples of *Mentha x Piperita L.* came from a land in the region of Kelâat Gouna (located in southern of Morocco, in the Souss-Massa-Draa and the province of Tinghir). The sample collection was done in the summer, during the flowering period of the plant. Only the aerial parts (leaves, flowers, stems) were collected.

### **III.2.2. Preparation**

The extraction of *Mentha Piperita* was conducted by hydrodistillation in a Clevenger-type apparatus in the Laboratory of Green extraction of the Ex-National Institute of Medicinal and Aromatic Plants-Taounate in Morocco. The distillation was carried out by boiling for 2 h. The essential oil yield was expressed in mL/100 g of dry matter. For the treated samples, the average yield of essential oil obtained was of 1.15 %.

The oil was dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The MPEO was subjected to GC-MS (type QP2010Shimadzu) analysis using Trace GC/Polaris Q (GC-MS, ThermoElectron). The column was a VB-5 (5 % phenyl and 95 % dimethylpolysiloxan) with film thickness of 0.25 µm, a length of 30 m, and an internal diameter of 0.25 µm used with helium gas as mobile phase. The temperature was kept at 50 °C for 5 min and programmed to 250 °C for 3min at rate of 4 °C min<sup>-1</sup> and programmed to 300 °C at a rate of 25 °C min<sup>-1</sup>. The injector temperature was set at 250 °C. Slip flow was adjusted at 50 mL min<sup>-1</sup> and MS was occupied at 70 eV.

### **III.2.3. Gravimetric, potentiodynamic polarization and EIS measurements**

Prior to all measurements, the mild steel samples (0.21% C, 0.38% Si, 0.09% P, 0.01% Al, 0.05% Mn, 0.05% S and 99.21% Fe) were mechanically polished on wet SiC paper successively from 80 to 1500 grade. The specimens were washed thoroughly with double distilled water, defatted by ethanol and finally dried with acetone at hot air before being immersed in the acidic medium.

The corrosive medium of 1M HCl was prepared by dilution of analytical grade 37% HCl with double distilled water. The test solutions were freshly prepared before each experiment by adding MPEO, at different concentrations, directly into 1M HCl solution.

Gravimetric tests have been done out in double-walled glass cell coupled with a thermostat-cooling condenser. The solution capacity was 50 mL. The apparent surface part of mild steel samples used was of circa 6 cm<sup>2</sup>. The immersion time for the Gravimetric tests

was 6 hours at room temperature of 308 K in air without bubbling. After the corrosion test, the samples were carefully washed in bi-distilled water, dried and then weighted.

The electrochemical study was performed with a Bio-Logic-Science Instruments® potentiostat piloted with Ec-Lab® software. This potentiostat was coupled to a three-electrode cell with a thermostatted double wall. The mild steel used for the working electrode was identical to the one employed for gravimetric tests. The surface area in contact of mild steel was of 1 cm<sup>2</sup>. A platinum electrode and a saturated calomel electrode (SCE) were used as auxiliary and reference electrodes, respectively.

Potentiodynamic polarization curves were plotted from -900 to -100 mV at 308 K at a polarization scan rate of 1 mVs<sup>-1</sup>. Before all experiments, the potential was stabilized at the open circuit potential during a hold time immersion of 30 min.

The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were realized using a transfer function analyser, with a small amplitude a.c. signal (10 mV rms) over a frequency region from 100 kHz to 10 mHz at 308 K with 10 points per decade. Computer program automatically controlled the measurements realized at rest potentials after 30 min of immersion at the corrosion potential,  $E_{corr}$ . The EIS spectra were given both in the Nyquist and Bode representations. The impedance data were analysed and fitted, in terms of a suitable electrical circuit, with the simulation Ec-Lab (Bio-Logic) software.

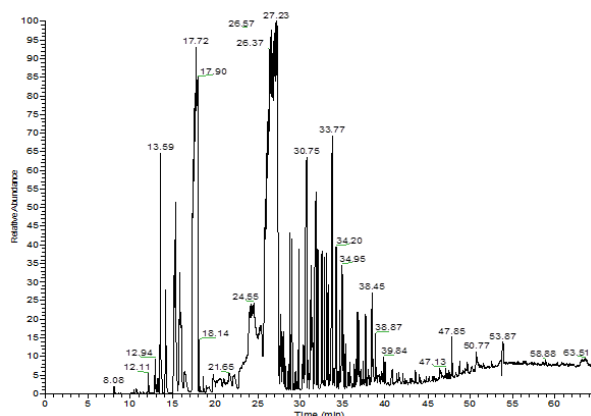
#### **III.2.4. Surface analysis**

The surface morphology of the samples, exposed to the acid solutions, was followed by a scanning electron microscope (SEM) model FEI Quanta 200 equipped with EDAX probe microanalysis of surface. The SEM analysis was complete after 24 h immersion at 308 K, for representative specimens in uninhibited and inhibited solutions.

### **III.3. RESULTS AND DISCUSSION**

#### **III.3.1. Characterization and chemical composition of MPEO**

Figure III.1. exemplifies the gas chromatography-mass spectral analysis of the sample which was dissolved in hexane.



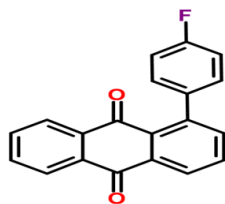
**Figure III.1.: CG-MS MPEO Spectre.**

The obtained components were of twenty compounds identified in the MPEO. The obtained constituent percentages of MPEO are summarized in Table III.1. The total identified was of 99.55 %.

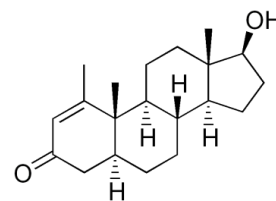
**Table III.1.: Chemical composition of MPEO.**

Constituent	%	Constituent	%
Anthraquinone, 1-(p-fluorophenyl)	42.03	Naphthalene	1.28
Methenolone	26.38	Aristolene	1.17
Selina-3,7(11)-diene	4.75	Menthol	1.12
Longifolene	4.29	Carvyl acetate	1.04
Isoledene	2.96	Carveol acetate	0.98
$\gamma$ -Terpinene	2.80	$\delta$ -Cadinene	0.86
Calamenene	2.17	$\alpha$ -Bulnesene	0.81
Jasmone	2.04	Camphene	0.80
Isocaryophyllene	1.72	Cubenol	0.42
Epi-bicyclosesquiphellandrene	1.59	tau.-Muurolol	0.34

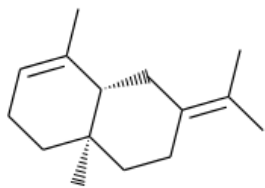
MPEO was well dissolved in hydrochloric acid solutions and the chemical structures of the most abundant compounds are given in Figure III.2.



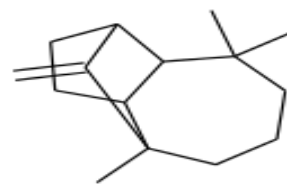
*Anthraquinone, 1-(p-fluorophenyl):*  $C_{20}H_{11}FO_2$  **42.03%**



*Methenolone:*  $C_{20}H_{30}O_2$  **26.38%**



*Selina-3,7(11)-diene: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>4.75 %*



*Longifolene: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>4.29%*

**Figure III.2.:** Chemical structures of the major components of MPEO.

### III.3.2. Gravimetric and SEM studies

The gravimetric method is known to be the most widely applied technique for monitoring inhibition efficiency. The corrosion rate in the absence and presence of MPEO is determined via the following Equation 1:

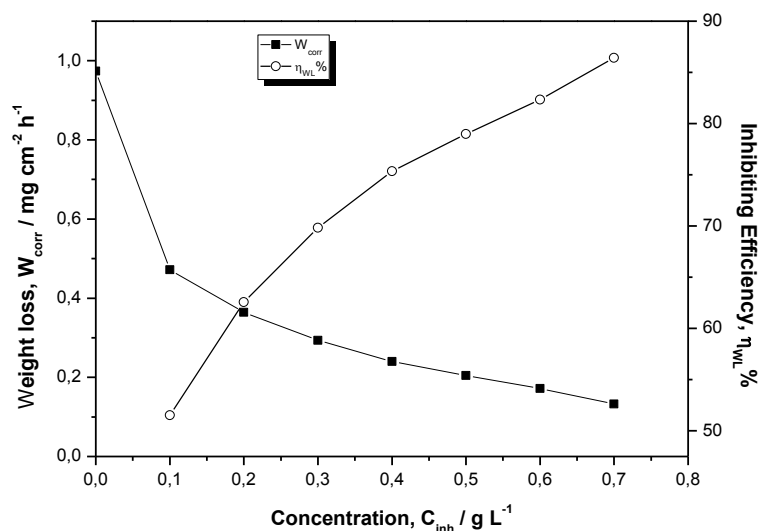
$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (1)$$

where  $\Delta m$  is the average weight loss of the mild steel specimens,  $S$  is the total area of the mild steel specimen and  $t$  is the immersion time. The percentage inhibition efficiency ( $\eta_{WL} \%$ ) is calculated using Equation 2:

$$\eta_{WL} \% = \left( \frac{W_0 - W_{inh}}{W_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

where  $W_0$  and  $W_{inh}$  are the weight loss values in the absence and presence of MPEO.

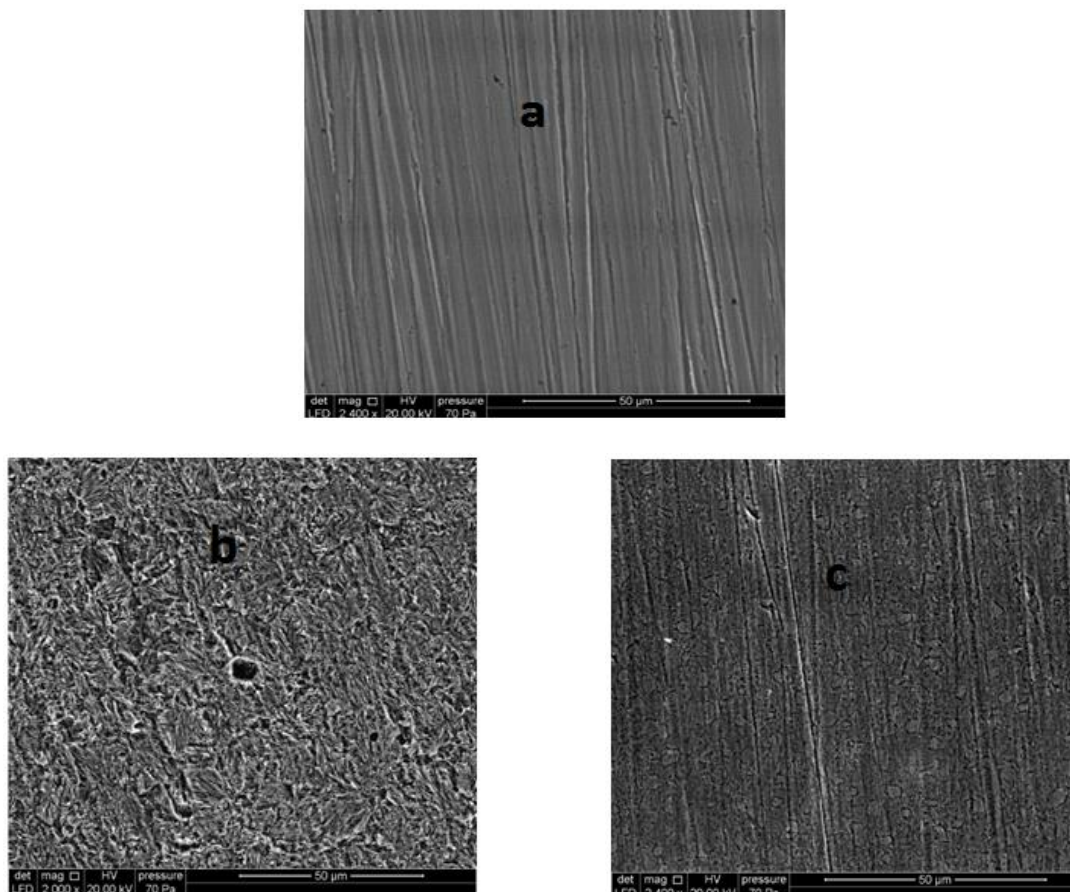
Figure III.3. shows both the evolution of weight loss and the corresponding inhibiting efficiency against MPEO concentration. It is evident that there is a tremendous decrease in the mild steel corrosion rate with the addition of MPEO and hence the corrosion rate is concentration dependent. In turn, the inhibiting efficiencies increases with rising inhibitor concentration to reach a maximum value of 86.41 % at 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO. Further increase in MPEO concentration does not cause any significant change in the performance of MPEO.



**Figure III. 3.:** Corrosion rate and inhibiting efficiency of mild steel exposed for 6 h in 1M HCl at different concentrations of MPEO at 308 K.

These results indicate that MPEO seems to be a good corrosion inhibitor for mild steel in molar hydrochloric acid medium. The corrosion inhibition property of MPEO is probably due to the inhibitive action of some MPEO components having the ability to be adsorbed onto the mild steel surface and can be considered as effective inhibitors. Indeed, the fact that the major components of MPEO contain lone pairs from heteroatom ketones, Fluor and  $\pi$ -orbitals ( $\Rightarrow$ ), these can block the active sites and therefore reducing the corrosion rate. Besides, the inhibitive nature of MPEO may also be imputed to a synergistic intermolecular effect of different active constituents present in this essential oil although minor compounds (Table III.1.).

The scanning electron microscopy (SEM) micrographs (Figure III.4a-c.) of the surfaces of mild steel strips were recorded. Figure III.4a. exemplifies the polished steel surface before exposure to the corrosive solution and clearly visible parallel features appear linked to abrading scratches. Figure III.4b-c. show the SEM micrographs of mild steel surface before and after immersion in molar hydrochloric acid, during 24 hours, with and without MPEO inhibitor in order to see the changes that can occur during the corrosion process. The result of the high-resolution SEM micrograph (50  $\mu\text{m}$ ) shows that the steel surface is strongly damaged in the absence of MPEO due to a rapid corrosion attack (Figure III.4b.). However, a relatively smoother and less corroded morphology of steel surface can be observed in the presence of 0.7 g L<sup>-1</sup>MPEO (Figure III.4c.) for which the best inhibiting efficiency is registered. Consequently, MPEO inhibits the steel corrosion in 1 M HCl.



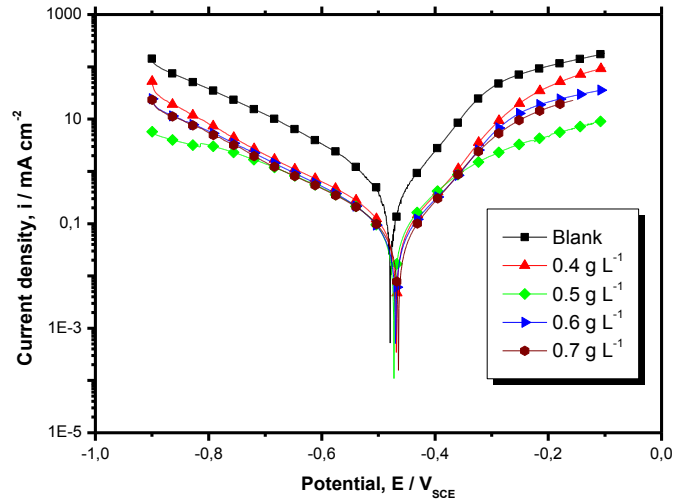
**Figure III.4.:** SEM micrographs of the mild steel surface: (a) Metallic surface after being polished, (b) Metallic surface after 24h immersion in 1 M HCl and (c) Metallic surface after 24 h immersion in 1 M HCl with  $0.7 \text{ g L}^{-1}$  of MPEO.

### III.3.3. Potentiodynamic polarization study

Most widely corrosion phenomena are of electrochemical type and comprise of reactions on surface corroding metal. Formerly, electrochemical methods can be utilized to evaluate corrosion rates and to characterize corrosion mechanisms. The effect of MPEO concentration on the potentiodynamic anodic and cathodic polarization curves of mild steel is then also studied in 1 M HCl solution.

Figure III.5. illustrates the potentiodynamic polarization curves for mild steel, in acidic solution, in the absence and presence of restricted and representative concentrations of MPEO. The anodic and cathodic current densities of mild steel in the presence of MPEO have been significantly reduced with respect to that of blank. This decrease is slightly marked with rise of MPEO concentration. Furthermore, a small change in the corrosion potential is registered towards more positive potentials when MPEO is added in 1 M HCl solution.





**Figure III.5. :** Polarization curves of mild steel in 1 M HCl at different concentrations of MPEO at 308 K.

The anodic branches show a decrease in current densities when compared to the uninhibited acidic solution. This reduction is almost identical for all explored concentrations of MPEO since the corrosion potential until  $-0.35 \text{ V}_{\text{SCE}}$ . However, beyond this potential, curves stand out from each other. It is likewise important that the anodic Tafel slopes can easily be identified from these curves as opposed to several published studies which report the appearance of a potential said desorption potential or potential of molecules rearrangement forming an inhibitor film [2,3,11,21].

The cathodic part represent rise to parallel Tafel lines suggesting that the hydrogen evolution is activation controlled. Thus, hydrogen discharge, at the mild steel interface, takes place mainly through a charge transfer mechanism [22,23]. Accordingly, the inhibition process perhaps caused by a simple blocking surface effect, namely the reduction of reaction area on the corroding surface [24]. Thereby, a higher coverage of the essential oil film on the electrode surface can be expected and more pronounced at higher inhibitor concentrations [25].

Consequences of the Tafel fit are ascertained whenever a marker is moved. The default positions of the markers are  $\pm 85 \text{ mV}$  and  $\pm 200 \text{ mV}$  around  $E_{\text{corr}}$ ; i.e., the explored potential domain, to deduct the electrochemical parameters, is situated beyond  $\pm 85 \text{ mV}$  when compared to  $E_{\text{corr}}$  and in a potential window of  $\pm 115 \text{ mV}$  conditioned by a good linearity of the corresponding curves. The software deduces the open circuit potentials,  $E_{\text{corr}}$  from the linear

regressions intersection, the corrosion current density values,  $i_{corr}$  and the Tafel slopes,  $\beta_c$  and  $\beta_a$ . The inhibiting efficiency is calculated by using corrosion current densities as given in Equation 3:

$$\eta_{Tafel} \% = \left( \frac{i_{corr} - i_{corr/inh}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (3)$$

where  $i_{corr/inh}$  and  $i_{corr}$  are the corrosion current density values with and without inhibitor, respectively, determined by extrapolation of cathodic and anodic Tafel lines to the corrosion potentials using software (Ec-Lab, Bio-Logic).

The examination of the electrochemical parameters given in Table III.2. reveals that the corrosion current densities  $i_{corr}$  decreases considerably with rise of MPEO concentration. Correspondingly, the inhibition efficiency  $\eta_{Tafel} \%$  increases to reach its maximum value of 85.37 % at 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO. This behavior suggests that the MPEO adsorption protective film formed onto the mild steel surface tends to be more and more complete and stable with increasing of MPEO concentration. The presence of MPEO causes a slight shift of corrosion potential when compared to that in the absence of inhibitor. In our study,  $E_{corr}$  of mild steel shifts anodically in the range of 7-15 mV compared to the uninhibited solution. From reports in the literature, it has been revealed that if the displacement of  $E_{corr}$  is more than 85 mV the inhibitor can be considered as a cathodic or anodic type inhibitor whereas when the displacement of  $E_{corr}$  is less than 85 mV, the inhibitor can be considered as mixed type [26]. Consequently, the obtained results indicate that MPEO acts as mixed-type inhibitor.

**Table III.2.:** Electrochemical data evaluated from Tafel and Stern & Geary methods for mild steel in 1 M HCl without and with MPEO at 308 K.

$C_{inh}$ g L <sup>-1</sup>	Tafel data					LPR data	
	$-E_{corr}$ mV <sub>SCE</sub>	$i_{corr}$ $\mu A cm^2$	$-\beta_c$ mV dec <sup>-1</sup>	$\beta_a$ mV dec <sup>-1</sup>	$\eta_{Tafel}$ %	$R_p$ $\Omega cm^2$	$\eta_{S\&G}$ %
Blank	479.51	623.73	168.5	176.98	-	59.4	-
0.4	468.45	128.87	192.0	156.42	79.33	284	79.08
0.5	472.74	105.43	200.4	119.90	83.09	309	80.77
0.6	469.72	97.72	182.7	146.99	84.33	362	83.59
0.7	464.62	91.20	192.3	132.34	85.37	382	84.45

Further, the values of the cathodic Tafel slopes  $\beta_c$ , in the presence of the inhibitor, significantly not change with the MPEO addition, which implies that its influence on the cathodic reaction does not modify the mechanism of hydrogen evolution discharge [27]. Nevertheless, the values of the slopes of the anodic Tafel lines,  $\beta_a$ , change significantly with the addition of MPEO suggesting that the inhibitor is first adsorbed onto the electrode surface and hindered by simply blocking the anodic reaction sites, and thereby affect the anodic reaction mechanism [28].

The Linear Polarization Resistance (LPR) extraction, with  $\pm 20\text{mV}$  in the vicinity of  $E_{corr}$ , is carried out in order to exclude the influence of the surface changes which may occur during polarization at higher over potentials in the case of potentiodynamic polarization method. The corresponding polarization resistance  $R_p$  values of mild steel in 1M HCl, in the absence and presence of different concentrations of MPEO, are also given in Table III.2.  $R_p$  is determined from the slope of the potential versus current lines. Stern & Geary (S&G) [29] formulated the following Equation 4 for corrosion current calculation:

$$i_{corr} = \frac{C}{R_p} \quad (4)$$

where the constant C is:

$$C = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 \times (\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

It is remarked that  $R_p$  increases with increasing the inhibitor concentration. This, in turn slows down the  $i_{corr}$  values. The inhibition efficiency  $\eta_{S\&G}$  % is calculated as follows:

$$\eta_{S\&G} \% = \left( \frac{R_{p/inh} - R_p}{R_{p/inh}} \right) \times 100 \quad (6)$$

where  $R_p$  and  $R_{p/inh}$  are the polarisation resistance values without and with MPEO, respectively.

From Table III.2.,  $\eta_{S\&G}$  % increased with inhibitor concentration reaching a maximum value of 84.45 % at  $0.7 \text{ g L}^{-1}$  for MPEO. This is in logically good agreement with the values of inhibitor efficiency got from Tafel extrapolation along with those obtained from gravimetric measurements.

Meanwhile, as a third method, derived from steady-state polarization curves, it is likewise so interesting to search for corrosion kinetic parameters from a fitting by the Stern equation. To do as such, the global current density values,  $i$ , is considered as the summation

of two contributions, cathodic and anodic current density,  $i_c$  and  $i_a$ , respectively. Thus, it can be derived from Equation 7:

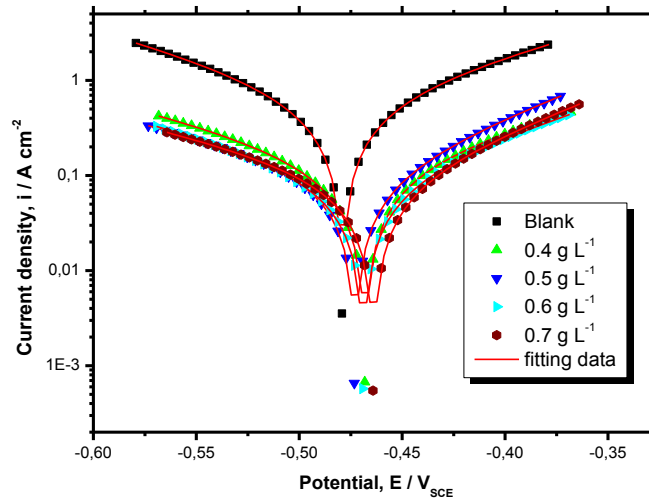
$$i = i_a + i_c = i_{corr} \times \left( e^{b_a \times (E - E_{corr})} - e^{b_c \times (E - E_{corr})} \right) \quad (7)$$

where  $b_c$  and  $b_a$  are the Tafel constants of cathodic and anodic reactions ( $V^{-1}$ ), respectively. These constants are linked to the Tafel slopes  $\beta$  ( $Vdec^{-1}$ ), in usual logarithmic scale, by the following Equation 8:

$$\beta = \frac{\ln 10}{b} \quad (8)$$

However, for this calculation, the potential window is limited in the vicinity of corrosion potential;  $E_{corr} \pm 100$  mV [30]. A significant systematic divergence is sometimes registered for both cathodic and anodic domains.

Figure III.6. shows the results of regressions calculation for the cathodic and anodic branches for mild steel electrode in 1M HCl at different concentrations of MPEO. A better trend between the experimental and the calculated polarization data is acquired as is indicated in Figure III.6.



**Figure III.6.:** Comparison of experimental (scatter) and fitting (line) data using a nonlinear fitting with Stern Equation for mild steel electrode at different concentrations of MPEO.

To yield quantitative approach,  $i_{corr}$ , and  $E_{corr}$  are evaluated from the experimental results using a defined function ‘‘Non-linear least squares curve fit’’ of graphic software

(Origin, Origin-Lab). Hence, the electrochemical parameters, obtained from the Stern extrapolation method, such as  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ ,  $R^2$ , and,  $\chi^2$ , are reported in Table III.3..The fit accuracy  $\chi^2$  equation used in this method is defined as follows in Equation 9 [31]:

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (i_{mes,i} - i_{cal,i})^2} \quad (9)$$

where  $N$  is the freedom degrees,  $i_{mes}$  designates the measured data whereas  $i_{cal}$  corresponds to model data calculated from Stern Equation 7. The corresponding inhibiting efficiency is calculated by using corrosion current densities as formulated in Equation 10:

$$\eta_{Stern} \% = \left( \frac{i_{corr} - i_{corr/inh}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (10)$$

$\eta_{Stern} \%$  seems to be similar to that of  $\eta_{Tafel} \%$ . The difference between them is situated in the potential domains from which the overall electrochemical parameters are extracted.

**Table III.3.:** Electrochemical data evaluated from Stern method for mild steel in 1 M HCl solution at different concentrations of MPEO at 308 K.

$C_{inh}$ $g L^{-1}$	$-E_{corr}$ $mV_{SCE}$	$i_{corr}$ $\mu A cm^2$	$-\beta_c$ $mV dec^{-1}$	$\beta_a$ $mV dec^{-1}$	$R^2$	$10^3 \chi^2$	$\eta_{Stern}$ %
Blank	479.10±0.52	640.5±2.4	163.5±11	167.5±12	0.999	0.61	-
0.4	468.30±0.18	138.1±9.0	192.0±6	177.2±5	0.999	0.52	78.45
0.5	472.40±0.18	102.6±3.3	196.1±5	120.5±4	0.999	0.85	83.97
0.6	469.10±0.27	92.9±5.6	175.7±7	139.7±6	0.999	0.43	85.48
0.7	464.30±0.23	88.2±2.7	189.8±6	121.1±5	0.999	0.18	86.22

The statistic chi square value  $\chi^2$  relates a measurement of how expectations compare to experimental values. It is observed that a good accuracy of the fitting is obtained, as evidence by an order of  $10^{-3}$  for all the experimental data. On the other hand, the determination coefficient  $R^2$  is a statistical measure of how close the experimental data are when compared to the fitted regression line. It is also known that  $R^2$ , or the factor of multiple determinations for multiple regressions, is always between 0 and 1. In general, the elevated the value of  $R^2$ , the better model fits the experimental data. From Table III.3., an excellent fit is observed with  $R^2$  up to 0.999, which indicates that the experimental results are well described by the Stern model.

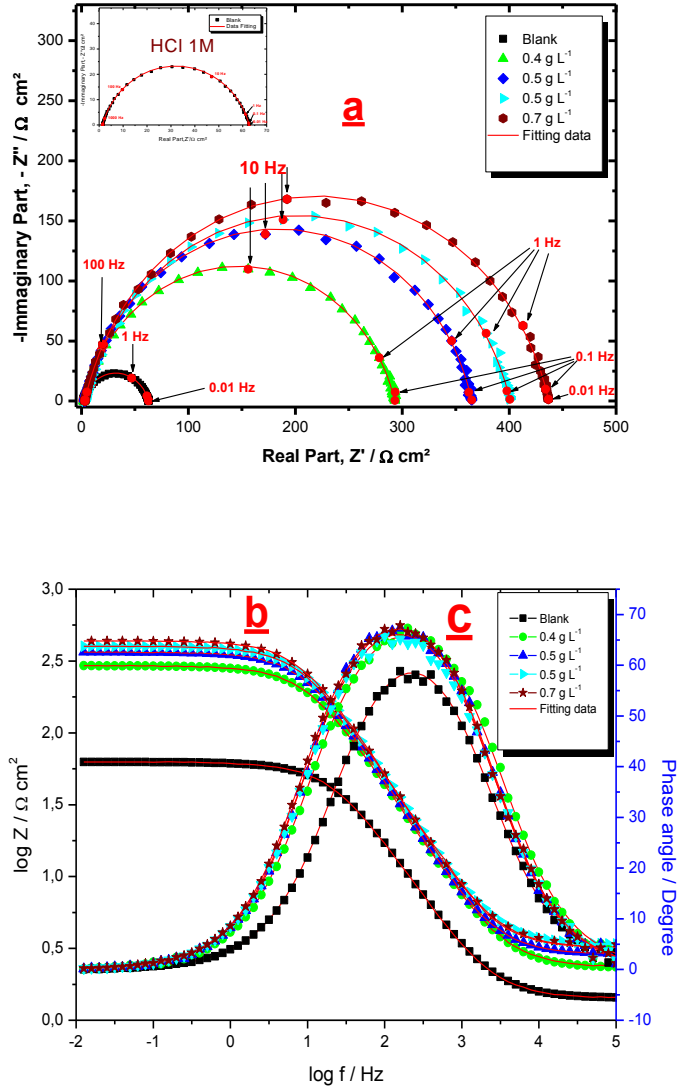
Figure III.6. clearly shows that the addition of MPEO in 1 M HCl solution reduces both the anodic mild steel dissolution and the cathodic hydrogen evolution reactions. The reduction described by the Stern method is in agreement with that of the Tafel method (Figure III.5.). In reality, the fact that the corrosion potentials are very neighbour justifies the validity of the branches comparison. Moreover, the overall electrochemical parameters, summarized in Table III.3., and derived from the Stern method, at all MPEO concentrations, are in very good agreement with those obtained from Tafel method. Thus, the inhibiting efficiencies follow the same trend with a maximum value of 86 % at 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO.

#### **III.3.4. EIS measurements**

A better comprehension of the mechanism taking place at the mild steel interface is often attained through impedance measurements. EIS is performed under potentiostatic conditions at  $E_{corr}$  and 308 K in the blank and inhibited solution containing different concentrations of MPEO. Before each measurement, the electrode is left at the open circuit conditions during half an hour as observed for the steady-state experiments. The electrode system does not evolve significantly during EIS measurements.

Nyquist ( $Z'$ ,  $-Z''$ ) and Bode  $\log(f)$ - $\log(|Z|)$  and  $\log(f)$ -Phase diagrams of the mild steel electrode obtained in 1 M HCl solution in the absence and presence of various concentrations of MPEO, are shown in Figure III.7 a-c. The insert diagram in Figure III.7a. is the one of the uninhibited medium.

A depressed semicircle, in the Nyquist representation, is registered, and only one-time constant appears in  $\log(f)$ - $\log(|Z|)$  plot, as often obtained in acidic media [32–34]. The presence of MPEO, in 1M HCl, does not affect the appearance of both the Nyquist and the Bode plots, which suggests a similar corrosion mechanism in the presence of MPEO. The difference from theoretical results is generally attributed to Cole-Cole [35,36] and/or Cole-Davidson [37] representations inherent to frequency dispersion and commonly attributed to the generation of microscopic roughness at the electrode surface during the corrosion process [38,39]. The existence of single semicircle relates the presence of single charge-transfer process, which is unaffected by the presence of MPEO.



**Figure III.7.:**  $Z'$ ,  $-Z''$  (a)  $\log(f)$ ,  $\log(|Z|)$  (b) and  $\log(f)$ , Phase (c) diagrams of mild steel in 1M HCl at different concentrations of MPEOat 308 K. The insert is the one in uninhibited medium.

The various impedance results such as  $R_s$ ,  $R_t$ ,  $C_{dl}$ ,  $\tau$ ,  $n$ ,  $A$ ,  $\chi^2$  are depicted in Table III.4. The  $\chi^2$ , given in Equation 11, used in this method, is defined as follows [31]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{|Z_{meas}(i) - Z_{model}(f_i, param)|^2}{D_i^2} \quad (11)$$

where  $Z_{meas}(i)$  is the measured impedance at the  $f_i$  frequency,  $Z_{model}(f_i, param)$  is function of the chosen model and  $param$  is the model parameter ( $R_s$ ,  $R_t$ ,  $A$ ).  $D_i$  is the normal deviation. Estimates of the margins of error calculated for some parameters are also reported in Table

III.4. The electrolyte resistance  $R_s$  determined between working and reference electrodes can be obtained from the abscissa axis intercept of the semicircle at  $f \rightarrow \infty$ ,  $R_s \approx 3 \Omega \text{ cm}^2$  in all studied solutions. Whereas, the charge-transfer resistance  $R_t$  is calculated from the subtraction in impedance at lower and higher frequencies, i.e. the diameter of the semicircle and the double layer capacitance  $C_{dl}$  is determined by a transfer function with the constant phase element *CPE*. Indeed, *CPE* is used to substitute the double layer capacitance for a more accurate fit and is calculated as follows, Equation 12:

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j \times \omega)^{-n} \quad (12)$$

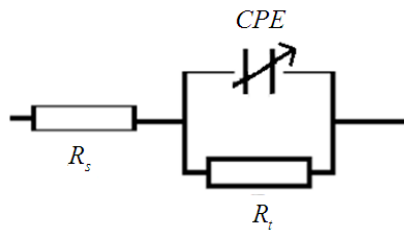
In the same Table III.4. are shown also the calculated  $C_{dl}$ , using the Hsu and Mansfield formula reported by Hamdani et al. [40]:

$$C_{dl} = (A \times R_t^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

where  $A$  is a proportional factor ( $\mu F \text{ s}^{n-1}$ ),  $j$  is an imaginary number with  $j^2 = -1$ ,  $n$  is an exponent related to the phase shift which can be used as a measure of surface irregularity and  $\omega$  is the angular frequency in  $\text{rad s}^{-1}$ .  $\omega_{\max} = 2 \times \pi \times f_{\max}$ , where  $f_{\max}$  is the frequency at which the imaginary component of the impedance is maximal ( $-Z''_{\max}$ ). In first approximation,  $C_{dl}$  and the frequency  $f_{\max}$  are found as represented in Equation 14:

$$f(-Z''_{\max}) = \frac{1}{2 \times \pi \times \tau} \text{ where } \tau = R_t \times C_{dl} \quad (14)$$

The impedance diagrams analysis led to research an equivalent circuit which may translate the metal/solution interface behavior, compatible with the shape of the diagrams. According to a classical method, the impedance spectra of Figure III.7. will be interpreted in terms of a simple modified Randles circuit, with one relaxation time constant  $\tau$ , as given in Figure III.8. with a *CPE* in parallel to  $R_t$ , the all are in series with another resistor corresponding to the electrolyte solution resistance  $R_s$ .





**Figure III.8. :** The equivalent circuit used for fitting the impedance spectra.

The quality of fitting to the equivalent circuit is judged by chi square value  $\chi^2$  [41]. The corresponding values (0.0376–0.697), reported in Table III.4., testify the good quality fitting with the proposed circuit.

It may be assumed, as an approximation, that either  $(R_t)^{-1}$  [42] or  $C_{dl}$  [43] parameters are directly related to the corrosion rate  $i_{corr}$ . The inhibiting efficiency  $\eta_{EIS}$  % got from the charge transfer resistance is calculated as follows, Equation 15:

$$\eta_{EIS} \% = \left( \frac{R_{t/inh} - R_t}{R_{t/inh}} \right) \times 100 \quad (15)$$

where  $R_t$  and  $R_{t/inh}$  are the charge-transfer resistance values without and with inhibitor, respectively.

**Table III.4.:** EIS data of mild steel in 1M HCl containing different concentrations of MPEO at 308 K.

$C_{inh}$ $g L^{-1}$	$R_s$ $\Omega cm^2$	$R_t$ $\Omega cm^2$	$C_{dl}$ $\mu F cm^{-2}$	$\tau$ $ms$	$A$ $\mu F s^{n-1}$	$n$	$\varphi$	$\chi^2$	$\eta_{EIS}$ %
Blank	1.42±0.22	61.26±0.36	113.4	6.94	268.3±22.10 <sup>-3</sup>	0.826	-0.62	0.0376	-
0.4	2.34±0.21	290.6±0.37	50.92	14.79	100.6±1.10 <sup>-3</sup>	0.838	-0.72	0.0697	78.91
0.5	2.88±0.20	362.0±0.37	48.51	17.56	87.9±1.10 <sup>-3</sup>	0.852	-0.75	0.0460	82.98
0.6	3.20±0.20	397.6±0.37	45.62	18.13	86.1±1.10 <sup>-3</sup>	0.841	-0.74	0.0548	84.59
0.7	3.17±0.20	433.8±0.37	44.08	19.12	80.2±1.10 <sup>-3</sup>	0.849	-0.75	0.0493	85.87

The analysis of Figure III.7. and Table III.4. reveals that addition of increasing concentration of MPEO increases  $R_t$  and decreases  $C_{dl}$ , and consequently enhances  $\eta_{EIS}$  % till reaching its maximum value at 0.7 g L<sup>-1</sup>. It is to be noted that the diameter of the capacitive loop of the Nyquist plots increases with rise of MPEO concentration without affecting their characteristic features. This behaviour means that the inhibition action of MPEO is related to its adsorption on the metal surface without altering the corrosion mechanism. Furthermore, the magnitude of  $C_{dl}$  decreases with increasing MPEO concentrations. This situation can be interpreted as a result of increase in the surface coverage by MPEO, to the soft surface of mild steel or other poorly conductive products such as oxides and hydroxides, which led to an increase in the inhibiting efficiency [44].

The addition of MPEO in 1M HCl increases slightly the relaxation time constant  $\tau$  value with an opposite trend of  $C_{dl}$  (cf. Table III.4.). Indeed, in uninhibited and at 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO, the interface  $\tau$  parameter increases from 6.94 to 19.12 ms while the  $C_{dl}$  value decreases from 113.4 to 44.08  $\mu\text{F cm}^{-2}$ , signifying that the charge and discharge rates to the mild steel/solution interface is greatly decreased. This indication shows that there is conformity between the amount of charge that can be stored (i.e.,  $C_{dl}$ ) and the discharge velocity at the interface [28]. It is worth mentioning that the value of the relaxation time constant  $\tau$  remains almost constant despite the slight increase of circa 4 ms in inhibited media at different concentrations. This finding justifies the choice of the circuit represented in Figure III.8. The thickness of the protective film  $\delta$  is linked to  $C_{dl}$  by the following Equation 16:

$$\delta = \frac{\varepsilon \times \varepsilon_0}{C_{dl}} \times S \quad (16)$$

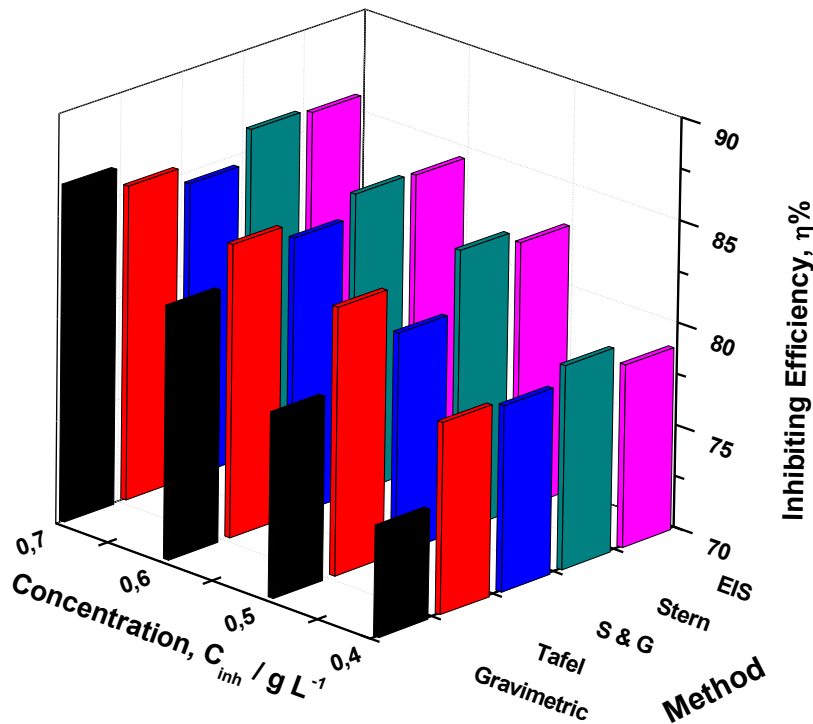
where  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_0$ , and  $S$  stand for the vacuum dielectric constant ( $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-2}$ ), the relative dielectric constant, and the surface area, respectively. The decrease in  $C_{dl}$ , which can result from an increase in the thickness of the electrical double layer and/or a decrease in local dielectric constant, suggests that MPEO functions by adsorption on the mild steel at the metal/solution interface.

The slopes  $\varphi$  of the plots  $\log(|Z|)$ - $\log(f)$  (Figure III.7b.), which correspond to the medium-frequency part, are calculated and the obtained data are also reported in Table III.4. In theory, the value of  $\varphi$  should be equal to -1 for an ideal capacitor. However, the experimental  $\varphi$  values range from -0.62 to -0.75, which might be explained by the non-ideal structure of the metal/solution interface [5].

The  $n$  value seems to be related with the non-uniform distribution of current as a result of roughness and possible oxide surface defects. When  $n = 1$ ,  $CPE$  represents a perfect capacitor. A true capacitive behavior is rarely obtained that is why  $CPE$  is usually used for data fitting instead of a perfect capacitor. The present study shows that  $n < 1$ , in both uninhibited and inhibited media, confirming the surface heterogeneity despite the adsorption of MPEO on the most active adsorption sites of the mild steel surface. As reported in the literature, the slight decrease of  $n$  is an indicator of the surface inhomogeneity as a result of the inhibitor's adsorption [40]. An opposite trend is registered in our case which suggests an enhance of homogeneity when MPEO is adsorbed.

### III.3.5. Comparison of the overall results

A comparison may be made between inhibition efficiency  $\eta$  % values acquired from the different undertaken weight loss, potentiodynamic polarisation curves (Tafel, Stern & Geary, Stern) and EIS techniques. Figure III.9. shows a histogram of all results which can identify the gaps when comparing the obtained  $\eta$  % values. One can see that whatever the method used, no significant changes are observed in  $\eta$  % values and the same trend is conserved with rise of MPEO concentration when the best inhibiting efficiency always stand for 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO. The coincidence between Tafel, Stern & Geary, and Stern methods can suggest that no significant surface changes occur during the polarization measurements at  $\pm 200$  mV versus  $E_{corr}$ . The values of  $\eta$  % obtained by means of the polarization and EIS experiments are somewhat higher than in the gravimetric study but the trends persist the same. These distinctions are most likely due to a more prominent to the variant contact time in the corrosive solution which are 6 h and 1 h for gravimetric and electrochemical techniques, respectively. It would then be able to be inferred that there is a best correlation with the five methods apply in this examination at all studied concentrations and that MPEO is an effective corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl.



**Figure III.9.:** Comparison of the inhibition efficiency  $\eta$  % values obtained by weight loss, potentiodynamic polarisation (Tafel, Stern & Geary and Stern) and EIS methods.

### III.3.6. Effect of temperature

It is worthwhile considered to investigate the temperature effect as it can modify the interaction among the metal electrode and the acidic medium in the presence and absence of MPEO. Table III.5. illustrates the impact of temperature on metallic dissolution using gravimetric measurements in the temperature range from 308 to 348 K.

It is observed that the weight loss is circa 13 and 15 times greater, at 348 K when compared to 308 K, in uninhibited and inhibited media, respectively. However, it is worth to recall that the presence of MPEO slows down the average corrosion rate, at all the studied temperatures, by 7 times by comparison to the free medium. In contrast, the inhibitive efficiency seems to be little sensitive to the effect of temperature.

**Table III.5.:** Gravimetric results of the mild steel corrosion with and without addition of 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO studied at different temperatures and after 2 h of immersion period.

Temperature K	Corrosion rate $W_{corr}$ $mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$		$\eta_{WL}$ %
	Blank	MPEO	
308	0.9736	0.1323	86.41
318	2.1325	0.2944	86.19
328	4.3174	0.6410	85.15
338	8.3047	1.2399	85.06
348	12.8556	1.9809	84.59

The activation energies of mild steel dissolution process in free and inhibited media are calculated using Arrhenius Equation 17:

$$W_{corr} = F e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (17)$$

where  $F$  is a frequency factor,  $E_a$  is the apparent activation corrosion energy,  $R$  is the gas constant and  $T$  the absolute temperature. Plotting  $\ln W_{corr}$  versus  $1/T$  gives straight lines as revealed from Figure III.10.

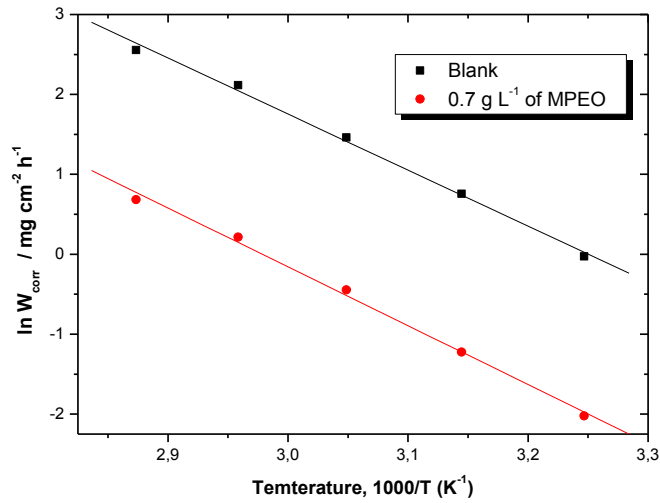


Figure III.10.: Arrhenius plots of mild steel in 1 M HCl with and without 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO.

The kinetic parameters are evaluated from the effect of temperature by using an alternative formulation of Arrhenius relationship also called transition Equation 18 [45]:

$$W_{corr} = \frac{RT}{Nh} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}} \quad (18)$$

where  $N$  is the Avogadro's number,  $h$  is the Plank's constant.  $\Delta S^*$  and  $\Delta H^*$  the entropy and enthalpy of activation, respectively.

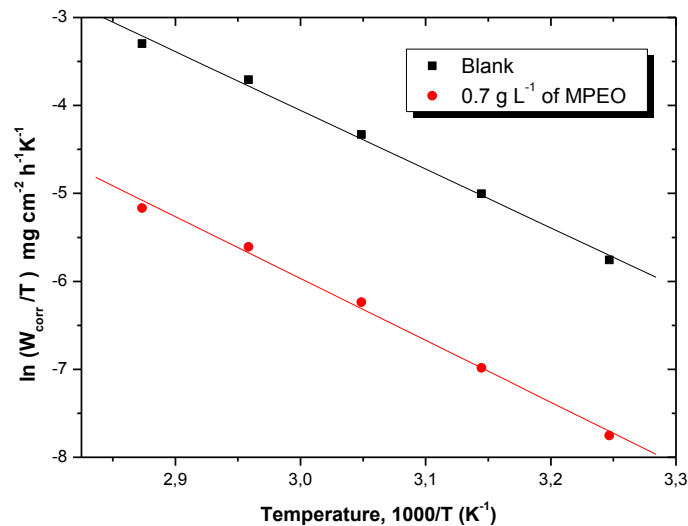


Figure III.11. : Variation of  $\ln(W_{corr}/T)$  vs.  $1/T$  in 1 M HCl with and without 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO.

Figure III.11. shows the plots of  $\ln(W_{corr}/T)$  against  $1/T$  for MPEO and straight lines are obtained with a slope of  $(-\Delta H^* / R)$  and an intercept of  $\ln(R/Nh) + \Delta S^* / R$  from which the values of  $\Delta H^*$  and  $\Delta S^*$  are calculated, respectively.

**Table III.6. :** The values of activation parameters  $F$ ,  $E_a$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  for mild steel in 1M HCl in the absence and presence of 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO.

Kinetic parameter	Blank	MPEO
$F / \text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$	$7.8089 \times 10^9$	$3.3416 \times 10^9$
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	58.26	61.21
$\Delta H^* / \text{kJ mol}^{-1}$	55.54	58.49
$\Delta S^* / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	-64.62	-71.67
$E_a - \Delta H^* / \text{kJ mol}^{-1}$	2.72	2.72

Table III.6. collects the values of activation parameters ( $E_a$ ,  $\Delta H^*$  and  $\Delta S^*$ ) for mild steel dissolution in the corrosive media with and without addition of 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO. In general, if an inhibitor causes a rise in  $E_a$  value when compared to the uninhibited solution, this could be frequently explicated as a suggestion for the formation of an adsorptive film by physisorption mechanism [46,47]. While, a decrease in  $E_a$  value when compared to the uninhibited solution is often interpreted as an indication of chemisorption [48]. Furthermore, Popova [49] has also discussed the evolution not only of  $E_a$  but also those of pre-exponential factor and inhibiting efficiency to get information on the adsorption mode. In fact, physisorption is accepted, although the inhibiting efficiency decreases with rise of temperature and the  $E_a$  is higher than that in inhibitor's free as well the pre-exponential factor which becomes greater in the presence of inhibitor.

In the present study, the obtained apparent activation energy values are 58.26 and 61.21 kJ mol<sup>-1</sup> for blank, and at 0.7 g L<sup>-1</sup> of MPEO, respectively. This indicates that the presence of MPEO inhibitor in aggressive solution apparently does not considerably affect the  $E_a$  value of the metal dissolution. Comparable results have been described by Hammouti et al. when using *Lavender oil*, and *Pennyroyal mint oil* in acidic solutions [19,50]. The frequency factor  $F$  decreases by circa two times while  $\eta_{WL}$  % decreases very slightly and remains higher close to 86 % though temperature rising which go together with a slow increase of  $E_a$  by 3 kJ mol<sup>-1</sup>.

These findings testify that physisorption constitutes the most probable type of adsorption of MPEO onto mild steel surface. This electrostatic or physical adsorption can be understood because of the acidic medium nature in which by protonation of the MPEO components (having heteroatom), the molecules become positively charged and can interact with previously adsorbed chloride anions  $Cl^-$  at the positively charged surface [40].

Besides, Table III.6. reveals that the positive value of activated enthalpy  $\Delta H^*$  means that the process is an endothermic process and it needs more energy to achieve the activated state or equilibrium state [51,52]. It is to be noted that  $E_a$  and  $\Delta H^*$  values vary similarly allowing to confirm the well-known thermodynamic Equation 19 between  $E_a$  and  $\Delta H^*$  as exposed in Table III.6. [53]:

$$\Delta H^* = E_a - (R \times T) \quad (19)$$

Concerning the entropy of activation  $\Delta S^*$ , it is clear that the entropy  $\Delta S^*$  increases negatively in the presence of MPEO than that in the blank one. This reflects the formation of an ordered stable layer of MPEO onto the mild steel surface electrode [54]. The decrease of  $\Delta S^*$  in inhibited medium implies that the activation of MPEO in the rate-determining step represents dissociation rather than an association step, meaning a decrease in disordering taking place on moving from reactants to activated complex [55]. This finding is in agreement with those of other co-workers [56,57].

### III.3.7. Adsorption isotherm

The adsorption isotherm provides insights into the mechanism of corrosion inhibition. So, the determination of relation among corrosion inhibition and adsorption is of great importance. The adsorption of inhibitor molecules at the electrode/solution interface takes place through the substitution of water molecules according to Equation 20:



where  $Org_{(sol)}$  and  $Org_{(ads)}$  are organic molecules in the solution and adsorbed on mild steel surface, respectively.

The surface coverage  $\theta$  values are followed from gravimetric, dc polarization methods (Tafel, Stern & Geary, Stern), and EIS measurements at various concentrations of MPEO at 308 K according to Equation 21.

$$\theta = \frac{\eta\%}{100} \quad (21)$$

Several adsorption isotherms are assessed and reported in Table III.7. The adsorption models including Langmuir, El Awady, Flory-Huggins, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Langmuir-Freundlich, Temkin and Frumkin isotherms are applied to fit the surface coverage values at different concentrations of MPEO. On the basis of isotherms criteria [58–60],  $\theta$  is related to the inhibitor concentration  $C_{inh}$  via Equations 22-29 given in Table III.7.:

**Table III.7.:** The different linearized isotherm models undertaken in the present study.

<i>Isotherm</i>	<i>Linearized form</i>	<i>Equation</i>
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$	(22)
El-Awady	$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = y \log K_{ads} + y \log C_{inh}$	(23)
Flory-Huggins	$\log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = \log x K_{ads} + x \log(1-\theta)$	(24)
Langmuir-Freundlich	$\log(C_{inh}) = -\log K_{ads} + \frac{1}{m} \log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$	(25)
Temkin	$\theta = -\frac{1}{2 \times a} \ln K_{ads} - \frac{1}{2 \times a} \ln C_{inh}$	(26)
Dubinin-Radushkevich	$\ln \theta = \ln \theta_{max} - P \times \sigma^2$	(27)
Freundlich	$\ln \theta = \ln K_{ads} + z \ln C_{inh}$	(28)
Frumkin	$\ln C_{inh} \left(\frac{1-\theta}{\theta}\right) = -\ln K_{ads} - 2d\theta$	(29)

where  $1/y$  gives the number of H<sub>2</sub>O molecules removed by one inhibitor molecule.  $x$  is a size parameter and constitute a measure of the number of adsorbed water molecules replaced by a given inhibitor molecule.  $z$  is the constant describing the nature of mild steel/medium (MPEO) interface, where  $0 < z < 1$ .  $m$  is the heterogeneity parameter ( $0 < m < 1$ ) is the heterogeneity parameter which characterizes the distribution of adsorption energy at different sites on a non-ideal surface.  $\theta_{max}$  is the maximum surface coverage and  $\sigma$  is the polany potential and can be estimated from the following Equation 30:

$$\sigma = RT \left(1 + \frac{1}{C_{inh}}\right) \quad (30)$$



**Chapitre III: Insights into a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl through confrontation of five methods and eight adsorption isotherms**

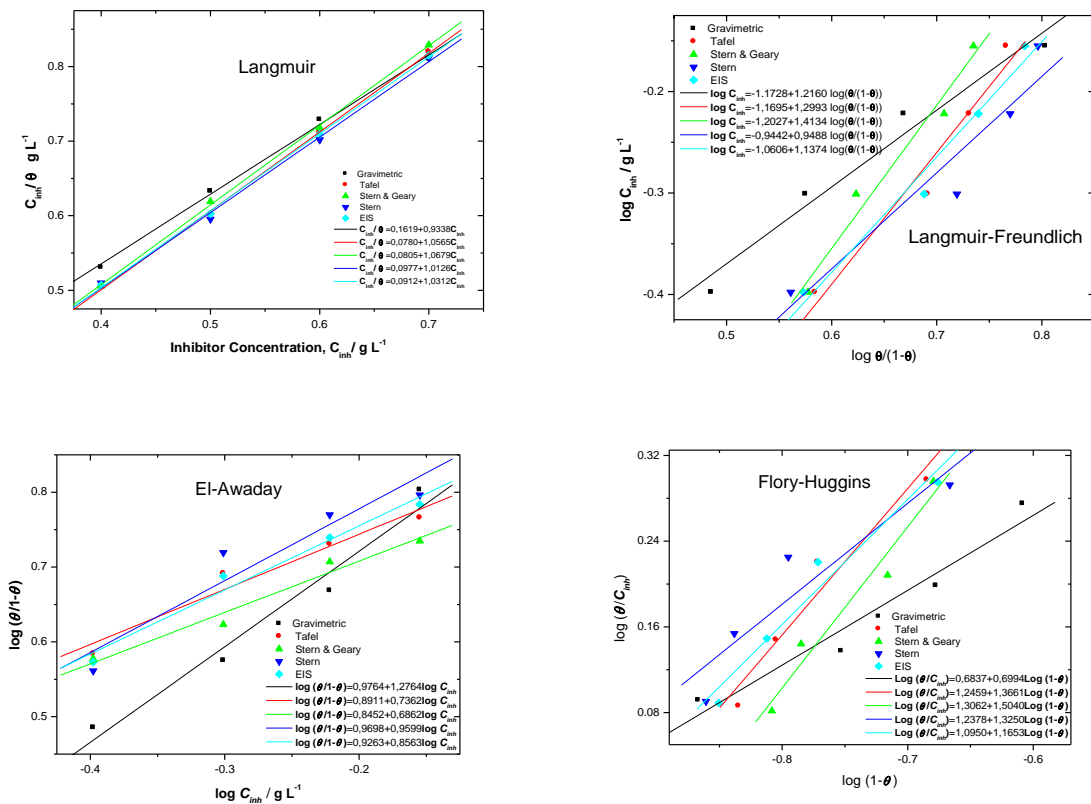
The constant  $\theta_{\max}$  and  $P$  ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ) are estimated from the intercept and slope of the plot, respectively. And  $E$ , which is the transfer energy of one mole of adsorbate from infinity (bulk solution) to the surface of the adsorbent given by Equation 31:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2P}} \quad (31)$$

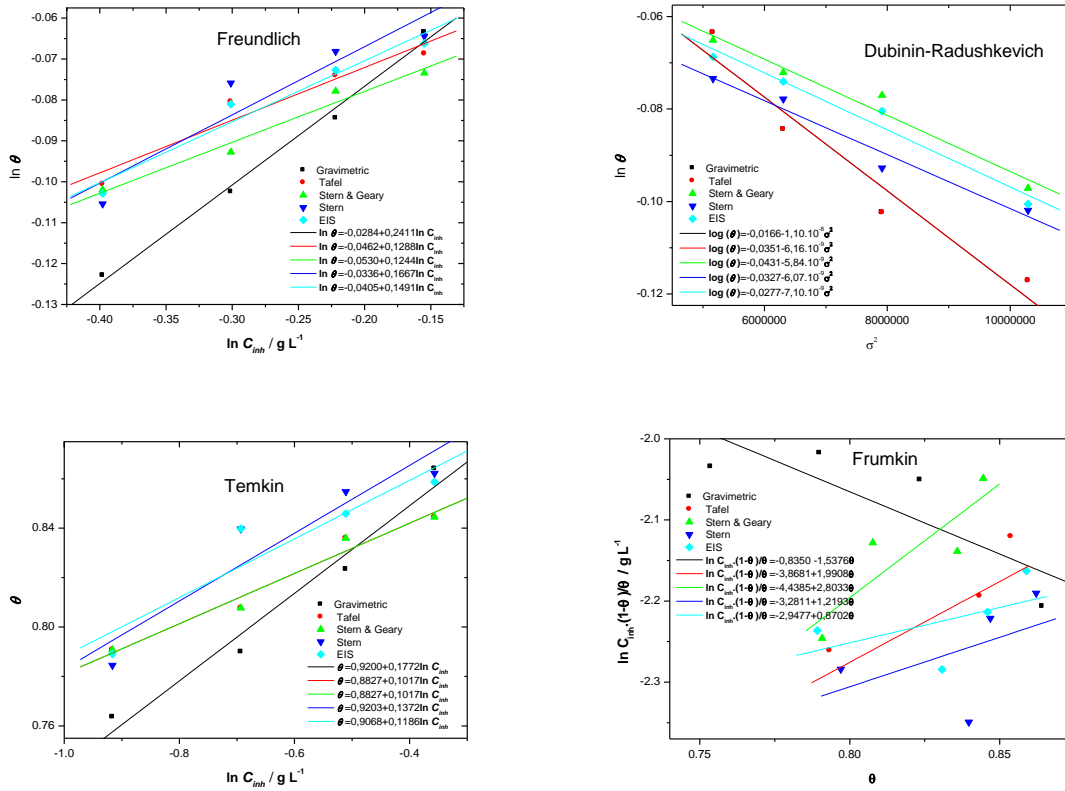
$a$  and  $d$  represent interactions factors among adsorbed molecules (these interaction parameters may be negative or positive:  $a$  or  $d < 0$  indicates repulsion force,  $a$  or  $d > 0$  shows the lateral attraction between adsorbed organic molecules.  $K_{ads}$ , expressed in  $\text{L g}^{-1}$ , is the adsorption coefficient or adsorption equilibrium constant which is related to the standard Gibbs free energy of adsorption,  $\Delta_r G_{ads}^0$ , in  $\text{kJ mol}^{-1}$ , according to Equation 32 [61]:

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{H_2O}} e^{\frac{-\Delta_r G_{ads}^0}{RT}} \quad (32)$$

where  $R$  is the universal gas constant,  $T$  the thermodynamic temperature and the concentration of water in the solution is  $1000 \text{ g L}^{-1}$ .



**Chapitre III: Insights into a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl through confrontation of five methods and eight adsorption isotherms**



**Figure III.12.:** Plots of different adsorption isotherm models of MPEO onto mild steel surface at 308 K.

The straight lines are drawn using the least squares method, and the results are reported in Table III.8. To select the isotherm that excellent fit the experimental results, the coefficient correlation  $R^2$  is first referred. For the seven studied isotherms, the Langmuir model seems to be the best one for all methods judged by  $R^2$  greater than 0.996 when Frumkin reflects an unsuitable model in the present study as  $R^2$  is less than 0.740. Thereby, the last model is ruled out.

**Table III.8.:** Parameters values issued from linearized various adsorption isotherm models for the adsorption of MPEO onto the mild steel surface in 1M HCl at 308 K.

Isotherm	Method	$R^2$	Parameter	$K_{ads}$	$\Delta_r G_{ads}^0$
Langmuir			<i>Slope</i>		
	Gravimetric	0.9974	0.9338	6.17	-22.34
	Tafel	0.9993	1.0565	12.81	-24.21
	S&G	0.9993	1.0679	12.42	-24.14
	Stern	0.9968	1.0126	10.22	-23.64

**Chapitre III: Insights into a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl through confrontation of five methods and eight adsorption isotherms**

	EIS	0.9993	1.0312	10.96	-23.82
El-Awady			$I/y$		
	Gravimetric	0.9676	0.7834	5.82032	-21.19
	Tafel	0.9566	1.3582	16.2317	-24.82
	S&G	0.9848	1.4571	17.04	-24.94
	Stern	0.9108	1.0417	10.23	-23.64
	EIS	0.9739	1.1678	12.07	-24.06
Flory-Huggins			$x$		
	Gravimetric	0.9478	0.6994	6.89	-21.89
	Tafel	0.9441	1.3660	12.89	-23.44
	S&G	0.9605	1.5041	13.44	-23.55
	Stern	0.8719	1.3250	6.49	-21.74
	EIS	0.9589	1.1652	10.67	-22.97
Langmuir -Freundlich			$m$		
	Gravimetric	0.9676	0.8256	14.89	-24.60
	Tafel	0.9566	0.7696	14.77	-24.58
	S&G	0.9699	0.7075	15.94	-24.78
	Stern	0.9108	0.7931	12.96	-24.24
	EIS	0.9739	0.8791	11.49	-23.94
Temkin			$a$		
	Gravimetric	0.9686	-2.8202	179.39	-30.97
	Tafel	0.9718	-4.9545	5871.35	-39.91
	S&G	0.9718	-4.9154	5870.79	-39.90
	Stern	0.8874	-3.6419	815.17	-34.85
	EIS	0.8762	-4.2154	2090.98	-37.26
Dubinin- Radushkevich			$\theta_{max}$	$P$	$E$
	Gravimetric	0.9162	0.9835	1.10E <sup>-8</sup>	6.74
	Tafel	0.9511	0.9655	6.16E <sup>-9</sup>	9.00
	S&G	0.9491	0.9578	5.84E <sup>-9</sup>	9.25
	Stern	0.9470	0.9678	6.07E <sup>-9</sup>	9.07
	EIS	0.9638	0.9726	7.10E <sup>-9</sup>	8.39
Freundlich			$z$		

**Chapitre III: Insights into a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl through confrontation of five methods and eight adsorption isotherms**

	Gravimetric	0.9917	0.2411	0.93	-17.52
	Tafel	0.9363	0.1288	0.89	-17.41
	S&G	0.9723	0.1244	0.88	-17.37
	Stern	0.8813	0.1667	0.92	-17.49
	EIS	0.9536	0.1491	0.91	-17.44
Frumkin			<i>d</i>		
	Gravimetric	0.6905	-0.7688	2.30	-19.82
	Tafel	0.5034	0.9954	47.85	-27.59
	S&G	0.7404	1.4016	84.64	-29.05
	Stern	0.2340	0.6096	26.60	-26.09
	EIS	0.2718	0.4351	19.06	-25.23

Apart from the fact that  $R^2$  is the greater in the Langmuir isotherm, the slope is very near to unity what strengthens the validity of this model. In fact, the literature abundantly reports that many researchers [2–5,7–11,13,15,17–20,22–25,27,28,32–34,40,41,43,45,46,51,53,55–57,59,61–66] adopt simply the Langmuir adsorption model based on  $R^2$  and the slope circa the unit. Nevertheless, the Langmuir model criteria seem very hypothetical and is originally derived for the adsorption of gas molecules onto solid surfaces then has been modified to fit the adsorption of solutes onto the solid surfaces in solution [65]. In fact, Langmuir isotherm is based on the fact that the adsorbent (mild steel) surface is uniform; that is, all adsorption sites are equivalent along with the fact that the inhibitor molecules do not interact between them and also an inhibitor molecule displaces only one water molecule from the mild steel surface. Accordingly, there is one-layer adsorption; i.e., referring to the isotherm models from Table III.8.,  $1/y = x + 1$  and  $a = d = 0$ ; values attesting of the absence of interaction.

In contrast, from EIS measurements, the values of heterogeneity coefficients  $n$  range from 0.826 to 0.852 (Table III.4.); i.e., less than 1, and the slopes  $\phi$  of the  $\log(|Z|)$  vs.  $\log(f)$  plots (Figure III.7b.) values range from -0.62 than -0.75 which are more than -1. These finding plead in favor of a heterogeneity of the surface or a non-ideal mild steel/solution interface, that is why it was taken into account a CPE instead of simple double layer capacitance when modeling the interface by an equivalent electrical circuit. Besides, it remains speculative in the case of essential oil, which contains different organic molecules, having groups or polar atoms from heterocyclic compounds which allow them the aptitude to be adsorbed onto the surface and can easily make electronic and steric effects more important.

In the light of the above, it seemed to us convenient to look for other more realistic isotherms reflecting the fact that the surface is heterogeneous ( $n \neq 1$  and  $\varphi \neq -1$ ) and the mixture character of MPEO in corrosion inhibition with eventual interaction  $(a, d) \neq (0,0)$  between the adsorbed species.

Table III.8. exemplifies, among other parameters, the values of  $K_{ads}$  for all isotherms reflecting an indicative of favorable adsorption. The reciprocal values of  $\gamma$ , taken from El-Awady model, are 0.7834, 1.3582, 1.4571, 1.0417, and 1.1678 at various studied methods. These values are approximately unit which implies that one water molecule is substituted by one inhibitor molecule in the course of the inhibition process. This result is confirmed by the registered values of the size parameter  $x$  deduced from Flory-Huggins isotherm implying that one water molecule has been replaced by an adsorbed specie of MPEO attached to one active site on the mild steel surface.

Furthermore, the closer  $m$  parameter to one, the narrower the distribution of the adsorption energy, and thus, the more homogeneous the formed essential oil adsorption film. Consequently, it is seen that  $m$  values are less than 1 which testify the existence of various sensitivities of the essential oil molecules linked to MS surface roughness. The fitting results are well consistent with the SEM morphological micrograph of Figure III.4. [67,68].

Meanwhile, the negative sign of the intermolecular interaction parameter in the adsorption film  $a$  of Temkin isotherm specifies highly attractive lateral interactions in the adsorbed film.

In addition, for Dubinin-Radushkevich isotherm, the magnitude of  $E$  provides information about the physical and chemical characteristics of the adsorption process. If the magnitude of  $E$  lies between 8 and 16 kJ mol<sup>-1</sup>, adsorption occurs via a chemical nature, while for values of  $E$  less than 8 kJ mol<sup>-1</sup>, a physical process takes place [64]. The values of  $E$  range between 6.74 and 9.25 kJ mol<sup>-1</sup> from the five undertaken methods which indicate that corrosion inhibition process of mild steel by MPEO involves both chemisorption and physisorption mechanisms, but predominantly physical process because the calculated energy values are approaching 8 kJ mol<sup>-1</sup>[63].

The average value of  $z$  equal 0.162 is too far from the typical value of 0.6 implying that the adsorption cannot be modeled by the Freundlich adsorption isotherm in spite of the higher values of the determination coefficient [69]. Additionally,  $K_{ads}$  issued from this model

is too lower when compared to the other isotherms. This finding disagrees with the higher values of inhibiting efficiencies proving a real surface coverage.

Finally,  $\Delta_r G_{ads}^0$  is calculated from Equation 31 despite the controversies met in the literature [12,27] because the component(s) of the essential oil components remain(s) unknown. In contrary, other researchers [15,19,20] calculate this variable and discussed it on the basis of  $\Delta_r G_{ads}^0$  values around  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  or less negative are related to an electrostatic interaction between charged mild steel surface and charged essential oil molecules; that is physisorption. Whereas, those of  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  or more negative apply charge sharing or transfer from MPEO molecules to the electrode surface to form a coordinate type bond; i.e., chemisorption [66]. From El-Awady, Flory-Huggins and Langmuir-Freundlich isotherm models, the values of  $\Delta_r G_{ads}^0$  range from  $-21$  to  $-25 \text{ kJ mol}^{-1}$  attesting of pronounced character of the physisorption process [70], while those derived from Temkin isotherm are approaching  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  which is therefore in favour of chemisorption process. Thus, it remains not easy to discriminate either chemisorption or physisorption simply based on these criteria, particularly when charged species are adsorbed. The opportunity of Coulomb interactions between adsorbed anions and specifically adsorbed cations can increase the Gibbs energy even if no chemical bond appears [62]. Once again, referring to the whole results and on the basis of the obtained  $\Delta_r G_{ads}^0$ , it seems difficult to be able to pronounce in a categorical way on both mechanisms.

#### **III.4. CONCLUSION**

The corrosion inhibition of mild steel in molar hydrochloric medium by *Mentha Piperita* essential oil (MPEO) was studied using common weight-loss, electrochemical and SEM techniques. According to experimental results, it could be concluded that:

1. MPEO constitutes an effective corrosion inhibitor for the mild steel in 1 M HCl. The inhibiting efficiency is concentration-dependent reaching value up to 87% at  $0.7 \text{ g L}^{-1}$ .
2. The high-resolution scanning electron microscopy micrograph indicates that the surface morphology shown in the presence of MPEO is significantly different and more regular than that obtained in free inhibitor medium.
3. The potentiodynamic polarization curves are three times explored with Tafel, Stern & Geary, Stern methods and show that MPEO acts as mixed type inhibitor. No significant surface change can be registered in the potential window ranged from  $-200 \text{ mV}$  to  $+200 \text{ mV}$  vs. the corrosion potential.

4. EIS measurements studies reveal that the MPEO reduced the corrosion rate by increasing the resistance of the system, and all the diagrams are interpreted in terms of an appropriate equivalent circuit.
5. The overall results derived from weight-loss, (Tafel, Stern & Geary, Stern) polarizations, and EIS measurements are in fairly good agreement.
6. The parameters  $n < 1$  and  $\phi > -1$  derived from EIS diagrams as well as  $m < 1$  resulting from Langmuir-Freundlich isotherm reflecting the heterogeneous character of the adsorptive film along with  $a < 0$  derived from Temkin isotherm expressing the repulsive character of MPEO questioned the validity of Langmuir model despite the determination coefficient and the slope close to unity.
7. The confrontation of kinetic-thermodynamic parameters converges to a double character of the adsorption process though predominantly physical.

### III.5. RÉFÉRENCES

- [1] R. Baboian, Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation Second Edition, 2009. doi:10.1520/MNL20-2ND-EB.
- [2] R. Solmaz, Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3321–3330. doi:10.1016/j.corsci.2010.06.001.
- [3] B. Zerga, B. Hammouti, M. Ebn Touhami, R. Tourir, M. Taleb, M. Sfaira, M. Bennajeh, I. Forssal, Comparative inhibition study of new synthesised pyridazine derivatives towards mild steel corrosion in hydrochloric acid. Part-II: Thermodynamic proprieties, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 471–483.
- [4] K. Benbouya, B. Zerga, M. Sfaira, M. Taleb, M.E. Touhami, B. Hammouti, WL, I-E and EIS Studies on the Corrosion Behaviour of Mild Steel by 7-substituted 3-methylquinoxalin-2 (1H) -ones and thiones in Hydrochloric Acid Medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 6313–6330.
- [5] R. Solmaz, Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine, *Corros. Sci.* 79 (2014) 169–176. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.001.
- [6] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review, *Mater. Lett.* 62 (2008) 113–116. doi:10.1016/j.matlet.2007.04.079.
- [7] J. Bhawsar, P.K. Jain, P. Jain, Experimental and computational studies of Nicotiana tabacum leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, *Alexandria Eng. J.* 54 (2015) 769–775. doi:10.1016/j.aej.2015.03.022.
- [8] M. Ramananda Singh, P. Gupta, K. Gupta, The litchi (*Litchi Chinensis*) peels extract as a potential green inhibitor in prevention of corrosion of mild steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Arab. J. Chem.* (2013) 0–6. doi:10.1016/j.arabjc.2015.01.002.
- [9] M. Benabdellah, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahhou, A. Aouniti, Inhibition of steel corrosion in 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> by artemisia oil, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6212–6217. doi:10.1016/j.apsusc.2005.08.030.
- [10] L. Majidi, Z. Faska, M. Znini, S. Kharchouf, A. Bouyanzer, B. Hammouti, Synthesis and anticorrosive effect of epoxy-allylmenthols on steel in molar hydrochloric acid, *J. Mater. Environ. Sci.* **226–219 (2010) 4** .. doi:10.1108/03699420710820405.
- [11] M. Znini, G. Cristofari, L. Majidi, A. Ansari, A. Bouyanzer, J. Paolini, J. Costa, B. Hammouti, Green Approach to Corrosion Inhibition of Mild Steel by Essential Oil Leaves of



Asteriscus Graveolens (Forssk.) in Sulphuric Acid Medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 3959–3981.

[12] M. Chraïbi, K.F. Benbrahim, H. Elmsellem, A. Farah, I. Abdel-Rahman, B. El Mahi, Y. Filali Baba, K. Kandri Rodi, F. Hlimi, Antibacterial activity and corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M hydrochloric acid solution by *M. piperita* and *M. pulegium* essential oils, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017) 972–981.

[13] M. Belkhaouda, L. Bammou, R. Salghi, O. Benali, A. Zarrouk, E.E. Ebenso, B. Hammouti, Avocado nuts extract (ANE): An efficient inhibitor of C38 steel corrosion in hydrochloric acid, *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2013) 1042–1051.

[14] N. Lahhit, a Bouyanzer, J.-M. Desjobert, B. Hammouti, R. Salghi, J. Costa, C. Jama, F. Bentiss, L. Majidi, Fennel (*Foeniculum Vulgare*) Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Port. Electrochim. Acta.* 29 (2011) 127–138. doi:10.4152/pea.201102127.

[15] L. Afia, R. Salghi, E. Bazzi, L. Bazzi, M. Errami, O. Jbara, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, Testing natural compounds: *Argania spinosa* Kernels extract and cosmetic oil as ecofriendly inhibitors for steel corrosion in 1 M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 5918–5939.

[16] E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour, Inhibition of the corrosion of steel in 1 M HCl by eugenol derivatives, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 199–206. doi:10.1016/j.apsusc.2004.11.011.

[17] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss, *Artemisia Mesatlantica* essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 146–155. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.028.

[18] J. Halambek, K. Berković, J. Vorkapić-Furač, The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3978–3983. doi:10.1016/j.corsci.2010.08.012.

[19] B. Zerga, M. Sfaira, Z. Rais, M. Ebn Touhami, M. Taleb, B. Hammouti, B. Imelouane, A. Elbachiri, Lavender oil as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *Matériaux Tech.* 97 (2009) 297–305. doi:10.1051/mattech/2009045.

[20] M.H. Hussin, A. Abdul, M. Nasir, M. Ibrahim, N. Brosse, The capability of ultrafiltrated alkaline and organosolv oil palm (*Elaeis guineensis*) fronds lignin as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl solution, *Measurement.* 78 (2016) 90–103. doi:10.1016/j.measurement.2015.10.007.

- [21] F. Bentiss, M. Outirite, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, B. Hammouti, Improvement of Corrosion Resistance of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium by 3, 6-bis (3-Pyridyl) Pyridazine, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 1699–1723.
- [22] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3331–3340. doi:10.1016/j.corsci.2010.06.002.
- [23] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang, F. Pan, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel, *Corros. Sci.* 63 (2012) 82–90. doi:10.1016/j.corsci.2012.05.026.
- [24] I. Ahamad, M.A. Quraishi, Bis (benzimidazol-2-yl) disulphide: An efficient water soluble inhibitor for corrosion of mild steel in acid media, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2006–2013. doi:10.1016/j.corsci.2009.05.026.
- [25] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkyimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1881–1887. doi:10.1016/j.electacta.2008.10.025.
- [26] O.L. Riggs, Jr., *Corrosion Inhibitors*, 2nd Editio, C. C. Nathan, Houston, 1973.
- [27] A. Ansari, M. Znini, I. Hamdani, L. Majidi, A. Bouyanzer, B. Hammouti, Experimental and theoretical investigations anti-corrosive properties of Menthone on mild steel corrosion in hydrochloric acid, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 81–94.
- [28] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, C. Jama, F. Bentiss, Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole, *Corros. Sci.* 75 (2013) 123–133. doi:10.1016/j.corsci.2013.05.023.
- [29] M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical Polarization, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 559. doi:10.1149/1.2428653.
- [30] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Tourir, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, Inhibitive properties of 2,5-bis(n-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water, *Corros. Sci.* 80 (2014) 442–452. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.067.
- [31] B.P.F. William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, 1992.
- [32] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2470–2479. doi:10.1016/j.corsci.2005.09.016.

- [33] K. Tebbji, I. Bouabdellah, a. Aouniti, B. Hammouti, H. Oudda, M. Benkaddour, a. Ramdani, N-benzyl-N,N-bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl]amine as corrosion inhibitor of steel in 1 M HCl, *Mater. Lett.* 61 (2007) 799–804. doi:10.1016/j.matlet.2006.05.063.
- [34] A. Chetouani, M. Daoudi, B. Hammouti, T. Ben Hadda, M. Benkaddour, Inhibition of pure iron by new synthesized tripyrazole derivatives in HCl solution, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2987–2997. doi:10.1016/j.corsci.2005.10.011.
- [35] K.S. Cole, R.H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 341. doi:10.1063/1.1750906.
- [36] S. Duval, M. Keddam, M. Sfaira, A. Srhiri, H. Takenouti, Electrochemical Impedance Spectroscopy of Epoxy-Vinyl Coating in Aqueous Medium Analyzed by Dipolar Relaxation of Polymer, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B520. doi:10.1149/1.1512667.
- [37] D.W. Davidson, R.H. Cole, Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n Propanol, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 1484–1490. doi:10.1063/1.1748105.
- [38] K.Juttner, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1501–1508.
- [39] F. Deflorian, V.B. Miskovic-Stankovic, P.L. Bonora, L. Fedrizzi, Degradation of epoxy coatings on phosphatized zinc-electroplated steel, *Corrosion.* 50 (1994) 438–446. doi:10.5006/1.3293522.
- [40] N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss, Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1294–1305. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.159.
- [41] P.B. Raja, A.K. Qureshi, A. Abdul Rahim, H. Osman, K. Awang, Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media, *Corros. Sci.* 69 (2013) 292–301. doi:10.1016/j.corsci.2012.11.042.
- [42] J. Mabrou, M. Akssira, M. Azzi, M. Zertoubi, N. Saib, A. Messaoudi, A. Albizane, S. Tahiri, Effect of vegetal tannin on anodic copper dissolution in chloride solutions, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1833–1847. doi:10.1016/j.corsci.2003.10.022.
- [43] M. Lagren, Study of the mechanism and inhibiting 4H-1, 2, 4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corros. Sci.* 44 (2002) 573–588. doi:10.1016/S0010-938X(01)00075-0.

- [44] A. Popova, M. Christov, Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3208–3221. doi:10.1016/j.corsci.2005.11.001.
- [45] B. Zerga, A. Attayibat, M. Sfaira, M. Taleb, B. Hammouti, M. Ebn Touhami, S. Radi, Z. Rais, Effect of some tripodal bipyrazolic compounds on C38 steel corrosion in hydrochloric acid solution, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1575–1582. doi:10.1007/s10800-010-0164-0.
- [46] H. Zarrok, A. Zarrouk, B. Hammouti, R. Salghi, C. Jama, F. Bentiss, Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald - Weight loss, electrochemical and XPS studies, *Corros. Sci.* 64 (2012) 243–252. doi:10.1016/j.corsci.2012.07.018.
- [47] T. Swuer, A. Brand, Adsorption of olcates of various amines on iron in acidic solution, *Electrochim. Acta.* 26 (1981) 1209–1217.
- [48] I. Dehri, M. Özcan, The effect of temperature on the corrosion of mild steel in acidic media in the presence of some sulphur-containing organic compounds, *Mater. Chem. Phys.* 98 (2006) 316–323. doi:10.1016/j.matchemphys.2005.09.020.
- [49] A. Popova, Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2144–2158. doi:10.1016/j.corsci.2006.10.020.
- [50] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi, Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2840–2843. doi:10.1016/j.matlet.2006.01.103.
- [51] N.D. Gowraraju, S. Jagadeesan, K. Ayyasamy, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, C. Subramanian, Adsorption characteristics of Iota-carrageenan and Inulin biopolymers as potential corrosion inhibitors at mild steel/sulphuric acid interface, *J. Mol. Liq.* 232 (2017) 9–19. doi:10.1016/j.molliq.2017.02.054.
- [52] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33–58. doi:10.1016/S0010-938X(02)00072-0.
- [53] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3042–3051. doi:10.1016/j.corsci.2010.05.024.
- [54] A. Yurt, A. Balaban, S.U. Kandemir, G. Bereket, B. Erk, Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 420–426. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.01.033.

- [55] A. Hamdy, N.S. El-Gendy, Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium, *Egypt. J. Pet.* 22 (2013) 17–25. doi:10.1016/j.ejpe.2012.06.002.
- [56] S. Aloui, I. Forsal, M. Sfaira, M.E. Touhami, M. Taleb, M.F. Baba, M. Daoudi, New Mechanism Synthesis of 1,4-Benzothiazine and its Inhibition Performance on Mild Steel in Hydrochloric Acid, *Port. Electrochim. Acta.* 27 (2009) 599–613. doi:10.4152/pea.200905599.
- [57] Y. Aouine, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, A. Alami, B. Hammouti, M. Elbakri, A. El Hallaoui, R. Touri, Temperature and time investigations on the adsorption behavior of isoindoline, tetrazole and isoindoline-tetrazole on corrosion of mild steel in acidic medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 5400–5419.
- [58] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids part I. solids, *Const. Solids Liq.* 252 (1916) 2221–2293.
- [59] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies, *Corros. Sci.* 92 (2015) 287–300. doi:10.1016/j.corsci.2014.12.005.
- [60] A.A. El-Awady, B.A. Abd-El-Nabey, S.G. Aziz, Kinetic-Thermodynamic and Adsorption Isotherms Analyses for the Inhibition of the Acid Corrosion of Steel by Cyclic and Open-Chain Amines, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2149–2154. doi:10.1149/1.2221193.
- [61] M.S. Morad, Inhibition of iron corrosion in acid solutions by Cefatrexyl: Behaviour near and at the corrosion potential, *Corros. Sci.* 50 (2008) 436–448. doi:10.1016/j.corsci.2007.08.018.
- [62] A.K. Singh, M.A. Quraishi, Investigation of the effect of disulfiram on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1288–1297. doi:10.1016/j.corsci.2011.01.002.
- [63] N.O. Eddy, P.O. Ameh, I.J. Gwarzo, I.J. Okop, S.N. Dodo, Physicochemical Study and Corrosion Inhibition Potential of *Ficus tricopoda* for Aluminium in Acidic Medium, *Port. Electrochim. Acta.* 31 (2013) 79–93. doi:10.4152/pea.201302079.
- [64] N. Caliskan, E. Akbas, Corrosion inhibition of austenitic stainless steel by some pyrimidine compounds in hydrochloric acid, *Mater. Corros.* 63 (2012) 231–237. doi:10.1002/maco.201005788.
- [65] N. Patel, A. Rawat, S. Jauhari, G. Mehta, *European Journal of Chemistry, Eur. J. Chem.* 1 (2010) 129–133. doi:10.5155/eurjchem.1.2.129.

- [66] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel, *Corros. Sci.* 52 (2010) 4046–4057. doi:10.1016/j.corsci.2010.08.020.
- [67] K. Azzaoui, E. Mejdoubi, S. Jodeh, A. Lamhamdi, E. Rodriguez-Castellón, M. Algarra, A. Zarrouk, A. Errich, R. Salghi, H. Lgaz, Eco friendly green inhibitor Gum Arabic (GA) for the corrosion control of mild steel in hydrochloric acid medium, *Corros. Sci.* 129 (2017) 70–81. doi:10.1016/j.corsci.2017.09.027.
- [68] H. Tian, Y.F. Cheng, W. Li, B. Hou, Triazolyl-acylhydrazone derivatives as novel inhibitors for copper corrosion in chloride solutions, *Corros. Sci.* 100 (2015) 341–352. doi:10.1016/j.corsci.2015.08.022.
- [69] A. Clark, *The Theory of Adsorption and Catalyst*, New York, 1970.
- [70] M. Srivastava, P. Tiwari, S.K. Srivastava, R. Prakash, G. Ji, Electrochemical investigation of Irbesartan drug molecules as an inhibitor of mild steel corrosion in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, *J. Mol. Liq.* 236 (2017) 184–197. doi:10.1016/j.molliq.2017.04.017.

## **CHAPITRE IV**

*Thymus Sahraouian essential  
oil as Eco-friendly inhibitor  
for mild steel corrosion in  
molar hydrochloric acid  
solution*

***Thymus Sahraouian* essential oil as Eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in molar hydrochloric acid solution**

**Z. Bensouda<sup>1\*</sup>, M. Driouch<sup>1</sup>, R.A. Belakhmima<sup>2</sup>, M. Sfaira<sup>1</sup>, M. Ebn Touhami<sup>2</sup>,  
A. Farah<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, de Modélisation et d'Environnement (LIMME). Université Sidi Mohamed Ben Abdellah USMBA, Faculté des Sciences BP 1796-30000 Fez-Atlas, Morocco.*

<sup>2</sup> *Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et Environnement : Modélisation et Application, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofaïl, BP. 133-14000, Kénitra, Morocco.*

<sup>3</sup> *Laboratoire de Chimie Organique Appliquée. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah USMBA, Faculté des Sciences et Techniques. Route Immouzer Fez, Morocco.*

**Abstract**

The essential oil of *Thymus Sahraouian* (TSEO), as a new eco-friendly inhibitor, has been used to protect mild steel against corrosion in 1 M HCl. Weight loss, three methods from potentiodynamic polarization (Tafel, Stern, Stern & Geary), and electrochemical impedance spectroscopy measurements were undertaken to evaluate the corrosion inhibition. TSEO acted as an efficient inhibitor against the mild steel corrosion in 1 M HCl, and its inhibition efficiency increased with TSEO concentration reaching a value of 77.82 % at 2 g L<sup>-1</sup>. The polarization curves revealed that TSEO acted as a mixed type inhibitor with predominantly anodic action. The EIS studies were fitted to a suitable equivalent circuit model, at 293 K, reflecting only one-time constant characteristic of a charge transfer process. Besides, the higher the temperature the lowest the inhibiting efficiency. The kinetic parameters were in favour of an electrostatic character of the adsorption of TSEO components onto the mild steel surface and the adsorption followed the Langmuir isotherm model. The micrographic scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy analyses observations confirmed the formation of a protective adsorbed film upon the mild steel surface.

**Keywords:** Acid Corrosion; Mild Steel; Green Inhibitor; Polarization Curves; EIS; SEM/EDX.

\* Corresponding author. E-mail address: [bensouda@yahoo.com](mailto:bensouda@yahoo.com)



## **IV.1. INTRODUCTION**

Corrosion is the electrochemical and/or chemical reactions between a material, usually a metal, and its environment that produces a deterioration of the material and its characteristics. The three main reasons for the importance of corrosion investigations are economic, conservation, and safety [1]. In diverse forms of corrosion, there is practically no visible weight change or degradation, but, properties change and the metal may fail without warning because of certain changes within the material. Such change may defy normally visual examination or weight change determinations [2].

Nowadays, acid solutions are commonly used in industry, the most important fields of application being industrial acid cleaning, acid pickling, acid descaling, oil-well acid in oil recovery and the petrochemical process. Because of the specific corrosiveness of the acid solutions, corrosion inhibitors are commonly used to reduce the corrosive attack on metallic materials [3]. A corrosion inhibitor is a chemical element or combination of elements that, when added, at small concentration, to an aggressive environment, effectively reduces the corrosion rate of metal exposed to it. Mineral compounds like chromates, phosphates, molybdates act as anodic inhibitors [4] and organic compounds containing heteroatom like oxygen, phosphor, nitrogen, sulfur and multiple bonds in their molecules form a protective film through the adsorption of their potential sites onto the metal surface [5,6]. The use of organic and mineral corrosion inhibitors has been restricted due to the toxicity to both human beings and environment. In fact, their synthesis is often expensive and insufficient efficiency at low dosage [7], which limits their application. Currently, research in corrosion is focused on “eco-friendly corrosion inhibitors”, that show a low risk of environmental pollution with good inhibition efficiency [8]. The term “eco-friendly inhibitor” or “green inhibitor” refers to substances that are biocompatible such as essential oils since they are of biological origin [9]. Eco-friendly inhibitors can be used in the form of pure compounds [10,11], essential oils [5,12,13], or plant extracts [14–16]. The plant extracts can be used in chemical cleaning and picking processes. However, all of them have been found to generally exhibit good inhibition efficiencies. The yield of eco-friendly inhibitors as well as, their corrosion inhibition capacity, varies widely depending on the part of the plant used, the harvest time, the climatic conditions and the geographic location [17].

In the last decade, many researches have been made on some essential oils of *Thymus* derivatives as potential corrosion inhibitors for different metals in various acid solutions [18–24]. For instance, the protection of mild steel, tinplate and copper in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub>

solutions by *Thymus* derivatives essential oils based on gravimetric and electrochemical techniques have been reported by some researches [18,20,22,24]. Results indicate that the inhibition efficiency increased with the increase of essential oil concentration and decreased with rise of temperature. Similarly, Elbouchtaoui et al. [21] have investigated the effect of *Thymus pallidus* essential oil on carbon steel in HCl. The results obtained reveal that essential oil reduces the corrosion rate. El Hajjaji et al. [19] showed that *Thyme vulgaris* essential oil has had a good corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl. According to all results, *Thyme* derivatives essential oils acted as mixed type inhibitors on the metal surface.

The aim of the present work is to study the effect of *Thymus Sahraouian* essential oil, denoted hereafter (TSEO), as corrosion inhibitor for mild steel in molar hydrochloric acid. It should be indicated that the plant of TSEO is cultivated in the southeast of Morocco for application in the pharmaceutical industry and medicinal purpose. TSEO is obtained by hydrodistillation technique using a Clevenger type apparatus and analysed by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry techniques. Examination of corrosion parameters of mild steel in molar hydrochloric solution is achieved by means of gravimetric; potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. The surface morphology of mild steel is recorded by Scanning Electron Microscope (SEM) associated with Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The mechanism of mild steel corrosion inhibition is deeply discussed based both on the confrontation of adsorption isotherm and temperature dependence.

## **IV.2. EXPERIMENTAL PROCEDURE**

### **IV.2.1 Plant material and its extraction**

Specimens of *Thymus Sahraouian* plant came from the city of Tighremt N'Imgounen (located in the southern of Morocco in the Draa-Tafilalet region). It was collected in the late spring, during the flowering period of the plant and only the aerial parts (flowers, leaves, stems) were gathered. The TSEO was obtained by hydrodistillation realized by boiling of the aerial part of *Thymus Sahraouian* plant for 3 h. The mean yield of this inhibitor was 1.49 mL/100 g of dry substance.

The TSEO was dehydrated over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The essential oil obtained was analysed to Gas Chromatography - Mass Spectrometry (type QP2010 Shimadzu®) analysis by Trace gas chromatography / Polaris Q (Gas Chromatography - Mass Spectrometry, Thermo-Electron®). The column of gas chromatographic used the helium as mobile phase and it was a 95 %

dimethyl-polysiloxan and 5 % phenyl with a length of 30 m, a layer thickness of 0.25  $\mu\text{m}$ , and an interior diameter of 0.24  $\mu\text{m}$ .

#### **IV.2.2. Coupons preparation**

The chemical composition of mild steel specimens (wt. %) used for all the experiments were as follows: P = 0.013, Mn = 0.4, Si = 0.1, S = 0.02, C = 0.16 and balance Fe. The mild steel specimens used have a rectangular form (length = 3 cm, width = 1 cm, thickness = 0.05 cm). This size is used for weight-loss measurements and SEM analyses, whereas specimens of size (length = 6 cm, width = 1 cm, thickness = 0.05 cm) with only 1  $\text{cm}^2$  exposed surface were used as working electrode for potentiodynamic polarization and EIS measurements. The metal specimens were pre-treated previously to the experiments by mechanically polishing with emery-papers SCI successively from 180 to 2000 grade. The samples were washed completely with bi-distilled water, defatted by absolute ethanol and dehydrated with acetone at room temperature before being immersed into the corrosive media, so that all samples were in similar conditions.

#### **IV.2.3. Test solutions**

The aggressive solution (1 M HCl) was prepared by dilution of analytical reagent grade 37% HCl with bi-distilled water. All the test solutions were freshly prepared before every experiment by adding TSEO directly into the aggressive solution. The concentration of the essential oil used ranged from 0.5 to 2  $\text{g L}^{-1}$  and the solution volume was 50 mL in every experiment.

#### **IV.2.4. Gravimetric and electrochemical measurements**

The gravimetric measurements were realized in a double glass cell equipped with a thermostat cooling condenser. Hence, the gravimetric results expressed in ( $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) were given after 6 h immersion time at room temperature ( $293 \pm 1\text{K}$ ) by weighting the cleaned specimens before and after immersion in the corrosive solution using a digital balance with 0.001 g sensibility. The exposed area of samples used was 6.4  $\text{cm}^2$ . Three experiments were performed, in each case, and the mean value was reported.

The electrochemical workstation was VoltaLab Radiometer<sup>®</sup> PGZ100 potentiostat controlled by a Portable Computer and supported by Voltmaster 4 software. The electrochemical measurements were performed using a conventional three-electrode cell with a thermostatted double wall. The mild steel specimen was used as the working electrode,

a saturated calomel electrode as the reference electrode and a platinum electrode was used as the auxiliary electrode. The working electrode was the same as used for weight-loss measurements embedded in polytetrafluoroethylene (PTFE) to avoid any infiltration of electrolyte.

The polarization curves acquired from potentiodynamic polarization experiments were recorded in the potential range from -900 to -100 mV (SCE) with 1 mV s<sup>-1</sup> scan rate. The potentiodynamic Tafel measurements were scanned starting from cathodic to the anodic domain, from -200 mV<sub>SCE</sub> to +200 mV<sub>SCE</sub>. The linear Tafel segments of the cathodic curves allowed to provide the cathodic Tafel slopes  $\beta_C$  and their extrapolation to  $E_{corr}$  give the corrosion current density  $i_{corr}$ . The polarization resistance  $R_p$  of mild steel in the test solutions was calculated by performing linear polarization experiments in the potential range  $\pm 10$  mV<sub>SCE</sub> apart from  $E_{corr}$ , with a scan rate of 1 mV/s. The slope of the obtained current versus potential curves yielded the value of polarization resistance. The impedance experiments were realized using a transfer function analyser (Voltalab PGZ 100), in the frequency range domain from 100 kHz to 100 mHz with a small perturbation amplitude of 10 mV peak to peak, at the open circuit potential. The working electrode was immersed for 30 min in the acidic solution before starting the EIS measurements.

The steady-state current voltage characteristics were performed by using Ec-Lab software where all EIS data were fitted and analysed, with the simulation Ec-Lab as well as ZView® 2.80, with respect to an appropriate equivalent circuit.

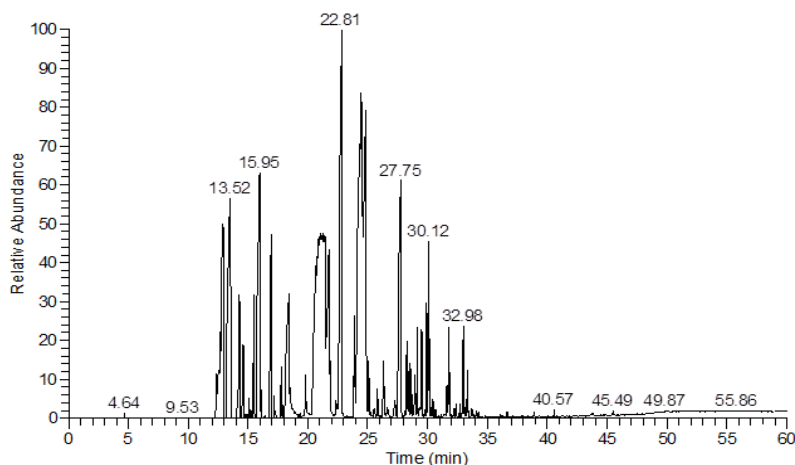
#### **IV.2.5. Morphological investigation**

In order to examine the change in surface morphology of the corroded and inhibited samples, SEM model FEI Quanta® 200 equipped with EDAX probe microanalysis of surfaces was used. The micrographs were taken after immersion the samples for 24 h in the corrosive solution without and with 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO.

### **IV.3. RESULTS AND DISCUSSION**

#### **IV.3.1. Characterization and chemical composition of TSEO**

Figure IV.1. shows the spectre of gas chromatography and gas chromatography-mass spectroscopy of the essential oil dissolved in hexane.

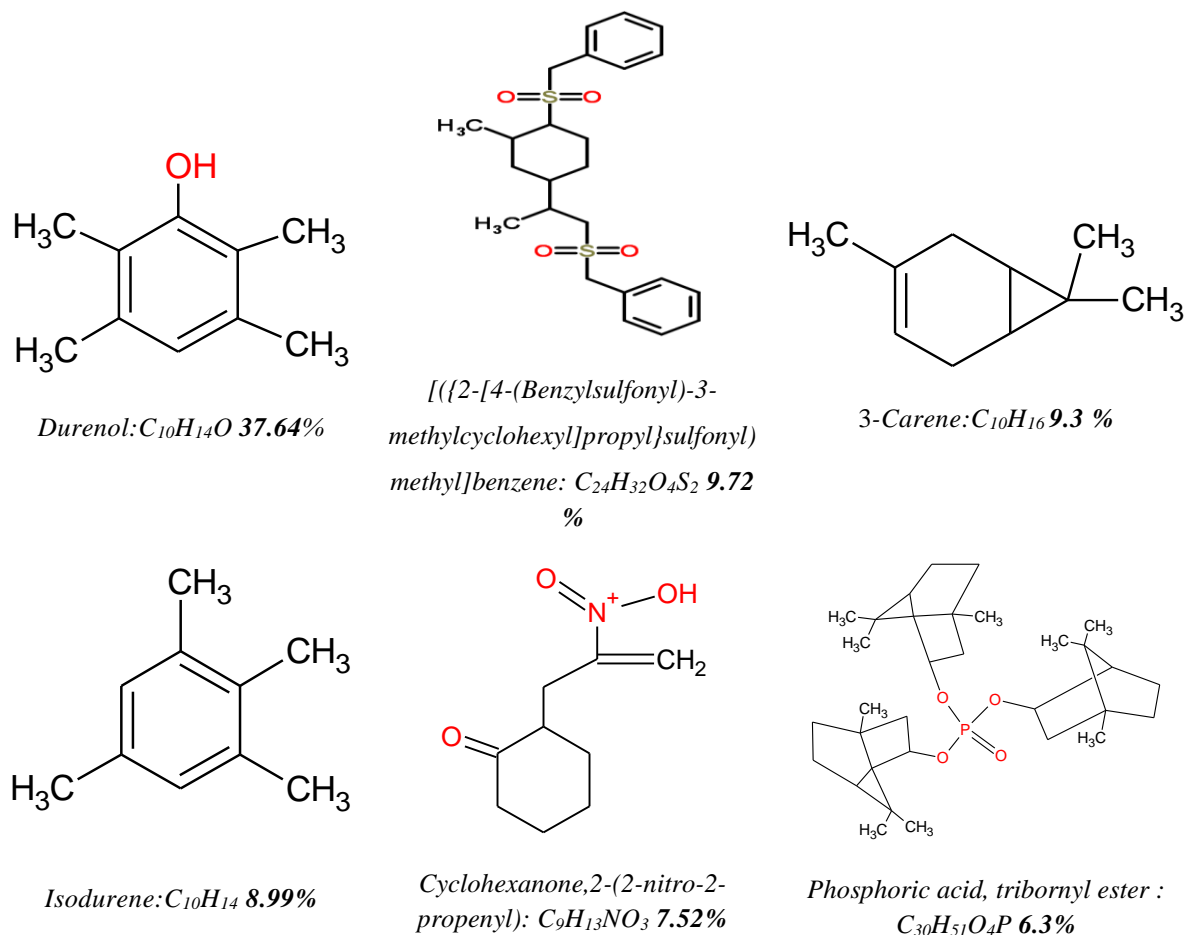


**Figure IV.1.:** *Spectre of gas chromatography and gas chromatography - mass spectrometry of TSEO.*

Table IV.1. summarized the obtained component percentages of TSEO. The totality detected for this essential oil is of 99.98 %. The chemical structures of the major abundant compounds are presented in Figure IV.2.

**Table IV.1.:** *Chemical composition of TSEO.*

<i>Constituent</i>	<i>%</i>	<i>Constituent</i>	<i>%</i>
Durenol	37.64	3-Carene	1.97
[({2-[4-(Benzylsulfonyl)-3-methylcyclohexyl]propyl}sulfonyl)methyl]benzene	9.72	Epizonarene	1.63
3-Carene	9.3	1,2,3,4Tetramethylfulvene	1.52
Isodurene	8.99	Bicyclosquiphellandrene	1.47
Cyclohexanone, 2-(2-nitro-2-propenyl)	7.52	Isoaromadendrene epoxide	1.39
Phosphoric acid, tribornyl ester	6.3	$\alpha$ -Cubebene	0.99
Dysokusone D	4.03	$\alpha$ -Farnesene	0.95
$\alpha$ -Muurolene	3.83	Terpinolene	0.49
p-tertio-Butylcatechol	2.24		



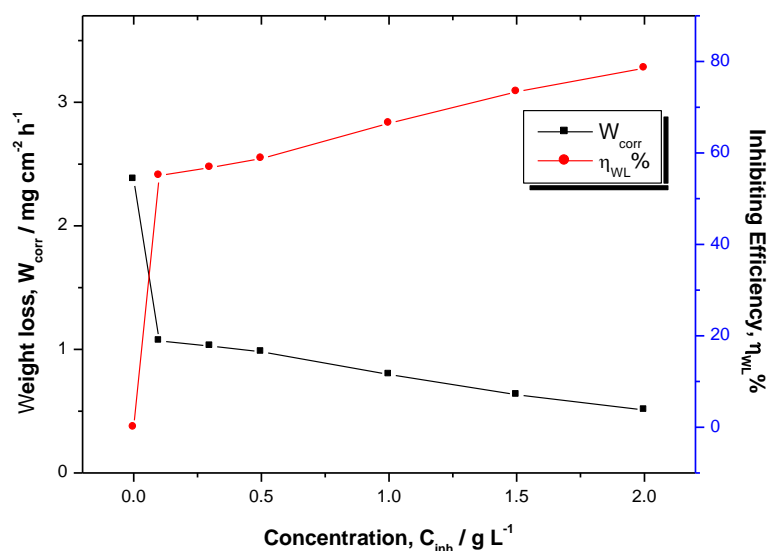
**Figure IV.2.:** Chemical structures of the major molecules in TSEO.

### IV.3.2. Gravimetric study

The effect of TSEO addition, at different concentrations, on the corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution, is calculated by using the gravimetric method at 293 K after an immersion period of 6 h. The corrosion rate  $W_{corr}$  and the inhibition efficiency  $\eta_{WL}$  % are calculated by Equation 1 [25]:

$$\eta_{WL} \% = \left( 1 - \frac{W_{inh}}{W_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

where  $W_{inh}$  and  $W_0$  are the values of corrosion weight-loss in inhibited and uninhibited solutions, respectively. The evolution of both  $W_{corr}$  and  $\eta_{WL}$  % versus TSEO concentration is shown in Figure IV.3.



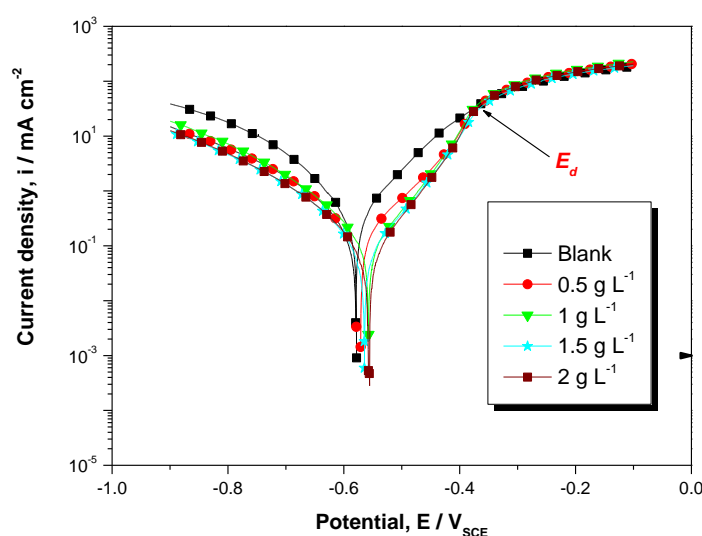
**Figure IV.3.:** Corrosion rate and inhibiting efficiency of mild steel exposed for 6 h in 1 M HCl at different concentrations of TSEO at 293 K.

It can be concluded that the corrosion rate decreases while the inhibiting efficiency increases with rise of TSEO concentration in the aggressive solution. The maximum  $\eta_{WL} / \%$  of 78.31% is achieved at 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO, and any additional increase in TSEO concentration does not modify the inhibitor performance. These results imply that this essential oil is a good corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution and the corrosion inhibition can be imputed to the adsorption of some TSEO components at the mild steel/hydrochloric acid solution interface [16]. Indeed, the adsorption of TSEO components, involving the displacement of water molecules from the mild steel surface, can occur because of the eventual formation of links between the vacant d-orbital of iron atoms, and the free lone pair electrons present on O, S, N and P atoms along with the  $\pi$ -orbital's of the major components of TSEO (cf. Figure IV.2.). Similar results were reported by Rani and Basu [26] and Hussin et al. [27]. Nevertheless, the inhibiting character of this essential oil can also be ascribed to a synergism or otherwise effect of various active components of TSEO, despite minor compounds (Table IV.1.). In fact, Boumhara et al. [5] revealed that the inhibitive nature of *Artemisia Mesatlantica* essential oil may be attributed to the synergistic intermolecular effect of the different active constituents present in the essential oil.

### IV.3.3. Electrochemical measurements

#### IV.3.3.1. Potentiodynamic polarization study

Potentiodynamic polarization measurements have been carried out in order to gain information about the kinetic of the cathodic and anodic reactions. Potentiodynamic polarization curves of mild steel in 1 M HCl without and with different concentrations of TSEO at 293 K are given in Figure IV.4.



**Figure IV.4.:** Polarization curves of mild steel in 1 M HCl at different concentrations of TSEO at 293 K.

It is shown that, both cathodic and anodic current densities in the presence of TSEO inhibitor have been significantly decreased with respect to that of 1 M HCl solution. In addition, the shift in the corrosion potential is registered towards more positive potentials when TSEO is added which corresponds to a manifest anodic inhibition of TSEO. The cathodic current-potential of mild steel in the absence and presence of different concentrations of TSEO give rise to parallel Tafel lines what means that the hydrogen evolution reaction is activation controlled. Thus, the reduction of  $H^+$ , at the mild steel interface takes place essentially through a charge transfer mechanism [28,29]. Furthermore, in the anodic region, the inhibition mode of TSEO depends on the applied potential. Indeed, TSEO acts as corrosion inhibitor only at low anodic over-potentials below  $E_d \sim -0.362 V_{SCE}$ , whereas current densities, increased sharply in the presence of TSEO at more potentials than  $E_d$  [30,31]. Thus, the mechanism of the metallic dissolution reaction is changed. This behavior may be the result of a significant dissolution of



iron leading to removing and/or deformation the TSEO film from the mild steel surface; this potential is generally defined as the desorption potential. Hence, it is concluded that the adsorption of TSEO molecules on the mild steel surface yields to a film formation, which provides protection of mild steel at low anodic over-potentials. This film loses its protection when the potential is augmented to higher anodic region. Similar results have been reported in the literature [30–33].

The corrosion inhibiting efficiency values got from the Tafel method are calculated as according to Equation 2:

$$\eta_{Tafel} \% = \left( 1 - \frac{i_{corr/inh}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (2)$$

where  $i_{corr/inh}$  and  $i_{corr}$  represent the corrosion current density values with and without TSEO, respectively.

**Table IV.2.:** Electrochemical data evaluated from the cathodic current-voltage characteristic for the system mild steel / 1 M HCl without and with TSEO at 293 K.

Concentration	Tafel data				Stern & Geary data	
	$E_{corr}$ mV/SCE	$i_{corr}$ $\mu A cm^{-2}$	$-\beta c$ mV dec <sup>-1</sup>	$\eta_{Tafel}$ %	$R_p$ $\Omega cm^2$	$\eta_{S\&G}$ %
Blank	-581.2	307.5	93.7	-	60.38	-
0.5	-576.7	153.4	100.8	50.11	143.59	57.94
1	-555.6	138.15	119.9	55.07	184.08	67.19
1.5	-563.1	94.77	109.6	69.15	241.47	74.99
2	-556.2	68.20	97.5	77.82	262.18	76.97

From Table IV.2., it is clear that the addition of TSEO noticeably decreases  $i_{corr}$ , and  $\eta_{Tafel}$  % increases considerably from 50.11 to 77.82 %. This suggests that the corrosion rate is reduced due to the formation of a barrier film on mild steel surface by adsorption of TSEO molecules. In the presence of TSEO,  $E_{corr}$  shifts in the range of 5-23 mV anodically compared to the blank solution, all of them are lower than 85 mV. These greatness of the displacement is not adequate enough to determine the type of inhibitor; cathodic or anodic as given elsewhere [16,34]. Consequently, the obtained results imply that TSEO acts as a mixed-type inhibitor with anodic predominance as reported by other researchers [35].

In addition, the values of  $\beta_c$  show a slight change with increasing TSEO concentrations, indicating that the mechanism of hydrogen evolution discharge is not affected in the presence of TSEO; thereby, the reaction mechanism remains unchanged as explained by Solmaz et al. [36]. The adsorbed protective film of TSEO on mild steel surface impedes by blocking the reaction sites of the mild steel. In this way, actual surface area, accessible for  $H^+$  ions, is decreased.

The values of the polarization resistance  $R_p$  and related percentage corrosion inhibition efficiency value  $\eta_{S\&G}$  % of mild steel in 1 M HCl, in the absence and presence of various concentrations of TSEO, which are determined from the Linear Polarization Resistance LPR method also named Stern & Geary (S&G) method [37], are listed in Table IV.2. too. However,  $R_p$  is determined from the slope of the current-potential curves in the vicinity of  $E_{corr} \pm 10$  mV according to Equation 3:

$$R_p = \left. \frac{dE}{di} \right|_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (3)$$

In this Equation,  $di$  is the difference in the current density and  $dE$  is the difference in the applied potential. The inhibition efficiency  $\eta_{S\&G}$  % is calculated from  $R_p$  using the following Equation 4:

$$\eta_{S\&G} \% = \left( 1 - \frac{R_p}{R_{p/inh}} \right) \times 100 \quad (4)$$

where  $R_p$  and  $R_{p/inh}$  are the polarisation resistance values without and with TSEO, respectively.

It can be seen from Table IV.2. that  $\eta_{S\&G}$  % increased with increasing TSEO concentration and achieved a maximum value of 76.97% at 2 g L<sup>-1</sup>.

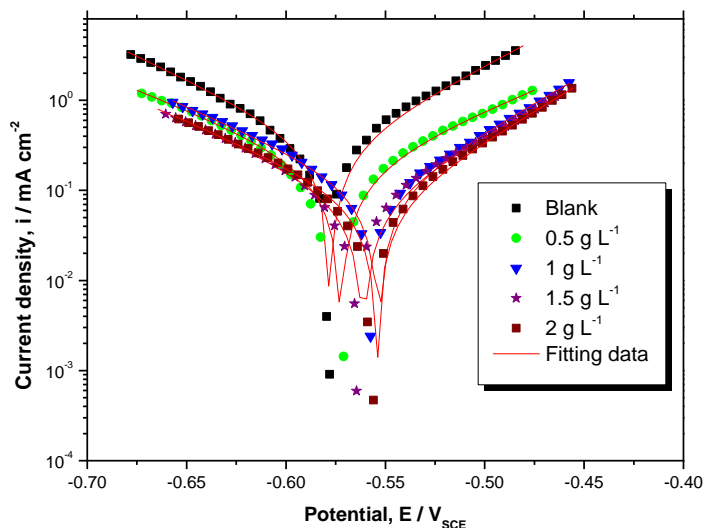
The Stern method, derived from potentiodynamic polarization curves, has also been used as a third method to investigate in detail, the corrosion kinetic parameters [38]. To do that, the data fitting for experimental results is made according to Equation 5:

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \times \left( \exp^{\frac{2.303}{\beta_a} \times (E - E_{corr})} - \exp^{\frac{2.303}{\beta_c} \times (E - E_{corr})} \right) \quad (5)$$

where  $\beta_c$  is the Tafel slope of cathodic reaction and  $\beta_a$  is the Tafel slope of anodic reaction.

Hence, for this approach, the potentiodynamic polarization studies are carried out over a potential window from -100 to +100 mV<sub>SCE</sub> with respect to  $E_{corr}$  [39]. The potentiodynamic

polarization plots (experimental and fitting) using Stern method, is illustrated in Figure IV.5. A very good concordance, between the experimental and fitting polarization values, is observed.



**Figure IV.5. :** Comparison of experimental (scatter) and fitting (line) data using a nonlinear fitting with Stern Equation for mild steel electrode at various concentrations of TSEO at 293 K.

The Stern parameters  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ,  $\beta_c$  and  $\beta_a$  are calculated from the experimental data using the graphical data analyses software (Origin pro, Origin-Lab). The quality of fitting according to Equation 5 is judged by two parameters; the coefficient of determination  $R^2$  and chi-square value  $\chi^2$ , in which  $R^2$  reflects how close the experimental data when compared to the fitted regression curve and  $\chi^2$ , given by Equation 6, represents a measurement of how expectations compared to the experimental data according to the Stern Equation:

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (A_{mes,i} - A_{cal,i})^2} \quad (6)$$

where  $A_{mes,i}$  is the measured experimental data,  $A_{cal,i}$  designates the calculated model data and  $N$  corresponds the freedom degrees.

**Table IV.3.:** Stern data obtained from the polarization curves of mild steel in 1 M HCl solution at different concentrations of TSEO.

$C_{inh}$ g L <sup>-1</sup>	$E_{corr}$ mV/SCE	$i_{corr}$ $\mu A cm^{-2}$	$-\beta_c$ mV dec <sup>-1</sup>	$\beta_a$ mV dec <sup>-1</sup>	$R^2$	$\chi^2$	$\eta_{Stern}$ %
Blank	-577.9±0.6	304.77±11.67	96.53±5.80	86.6±5.56	0.968	0.0374	-
0.5	-572.4±0.5	164.19±5.94	113.6±4.99	107.6±5.20	0.973	0.0040	46.12
1	-553.3±0.6	96.88±3.33	102.7±5.33	79.5±4.85	0.976	0.0032	68.21
1.5	-561.1±0.6	73.43±2.58	99.7±5.32	82.7±5.14	0.974	0.0018	75.90
2	-554.2±0.5	67.23±2.03	101.9±5.13	75.3±3.85	0.985	0.0013	77.94

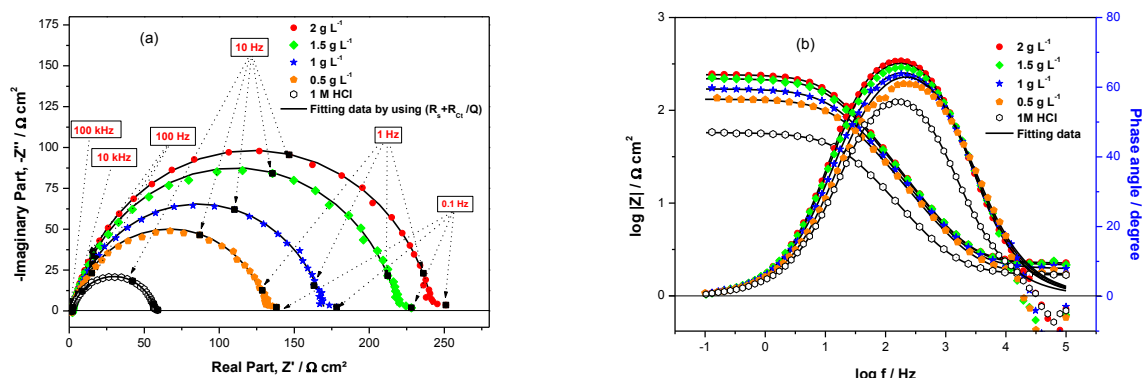
The percentage inhibiting efficiency derived from Stern method  $\eta_{Stern}$  % is calculated by using corrosion current densities according to Equation 7, identical to Equation 3:

$$\eta_{Stern} \% = \left( 1 - \frac{i_{corr/inh}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (7)$$

Referring to Figure IV.5. and Table IV.3., it is revealed that the addition of TSEO inhibitor reduces both cathodic hydrogen evolution and anodic metal dissolution reactions. The obtained inhibiting efficiency reaches a maximum of 77.94 % at 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO. It is obvious that  $\eta_{Stern}$  % follows the same trend as those of  $\eta_{Tafel}$  % and  $\eta_{S\&G}$  % . the deviation is registered in the potential region from which the electrochemical parameters are extrapolated. Furthermore, the obtained chi square-values between 0.0374-0.0013, and supported by the values of  $R^2$  greater than 0.968 indicate that the experimental data are well described by the Stern method. In addition, the different electrochemical parameters extracted from Stern method are in good accordance with those obtained from Tafel, and Stern & Geary methods.

#### **IV.3.3.2. EIS measurements**

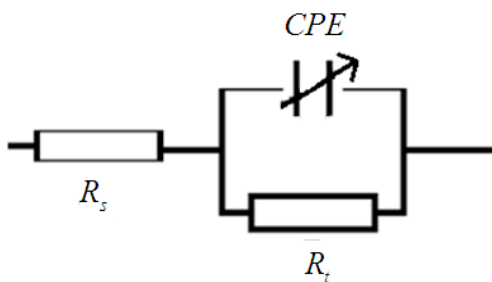
To confirm the potentiodynamic polarization results and to investigate the corrosion process, in terms of resistive as well as capacitive behaviour at mild steel/solution interface, EIS technique is used. Figures IV.6a-b. show the impedance diagrams of mild steel in the Nyquist and Bode representations at the open circuit potential, after an exposure period of 30 min, for 1 M HCl in the absence and presence of different concentrations of TSEO.



**Figure IV.6.:** (a) Nyquist ( $Z'$ ,  $-Z''$ ) and (b) Bode ( $\log f$ ,  $\log |Z|$ ) and ( $\log f$ , phase) diagrams of mild steel in 1 M HCl at different concentrations of TSEO at 293 K.

The Nyquist diagrams consist of a depressed semicircle with a single capacitive loop whose centre is under the real axis. The deviation from a perfect semicircle is usually referred to the frequency dispersion as well as to the in-homogeneity of the mild steel, impurities, grain boundaries and mass transport resistant [40–42]. Furthermore, only one-time constant appears in  $\log(f) - \log |Z|$  plot (Figure IV.6b.), showing that the corrosion process is generally charge transfer controlled. The diameter of Nyquist diagrams increases after adding the TSEO into 1 M HCl solution, which clearly shows an enhancement in the corrosion resistance of mild steel, then indicates adsorption of TSEO molecules onto the mild steel surface. The difference in real impedance at higher and lower frequencies is commonly considered as charge transfer resistance  $R_t$ , while the electrolyte resistance  $R_s$  is obtained from the abscissa axis intercept of the semicircle at high frequencies.

All the impedance spectra are analysed in terms of the simple modified Randles circuit (Figure IV.7.) which is a parallel combination of  $R_t$  and the constant phase element of the double layer (CPE), both in series with  $R_s$  [43].



**Figure IV.7. :** The equivalent circuit preconized for the fitted impedance spectra.

A CPE is used instead of a pure capacitor to compensate the non-ideal capacitive response of the interface and to get a more accurate fit of the experimental data set [44]. CPE is calculated as follows, Equation 8:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j \times \omega)^{-n} \quad (8)$$

where  $Q$  is the proportional factor ( $\mu F s^{n-1}$ ),  $n$  is the CPE exponent associated to the phase shift which can be used as a measure of surface irregularity,  $j$  is an imaginary number and  $\omega$  is the angular frequency in  $rad s^{-1}$ .

The double layer capacitance or the pseudo capacitance  $C_{dl}$ , values and the relaxation time constant  $\tau$  of charge transfer process are obtained using Equations 9 and 10, respectively.

$$C_{dl} = (Q \times R_t^{1-n})^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

$$\tau = R_t \times C_{dl} \quad (10)$$

It is to recall the middle frequency region of  $\log(f)$  -  $\log |Z|$  plots (Figure IV.6b.), ought to report slopes  $\phi$ , which reflects the gap compared to an ideal capacitor. The chi-square  $\chi^2$  used in EIS method measure the quality of fitting to the proposed equivalent circuit, to evaluate the precision of the fitted data. It is calculated as follows, Equation 11 [45]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{|P_{mea}(i) - P_{model}(f_i, para)|^2}{D_i^2} \quad (11)$$

In this Equation,  $D_i$  is the standard deviation,  $P_{mea}(i)$  is the measured impedance at the  $f_i$  frequency,  $P_{model}(f_i, param)$  depends on the chosen model and  $para$  is the model parameter ( $R_t, R_s, Q$ ).

Table IV.4. shows that the low values of  $\chi^2$  indicate that the fitted data are in good agreement with the experimental results. Thereafter, the inhibiting efficiency  $\eta_{EIS}$  % is evaluated using the following Equation 12:

$$\eta_{EIS} \% = \left( 1 - \frac{R_t}{R_{t/inh}} \right) \times 100 \quad (12)$$

$R_t$  and  $R_{t/inh}$  stand for charge-transfer resistance of the mild steel in the absence and presence of TSEO, respectively.

Table IV.4. presents the different electrochemical impedance parameters acquired from the fitting of experimental data and the evaluation of the margins of error for certain parameters is also indicated. Indeed, by increasing TSEO concentration, the  $R_t$  values tend to increase and reach

a maximum value of  $240.7 \Omega \text{ cm}^2$  at  $2 \text{ g L}^{-1}$  of TSEO. The increase in  $R_t$  values demonstrates the protection effect of this inhibitor, due to the gradual replacement of water molecules and ions by the adsorption of TSEO components, onto the mild steel surface, hence decreasing the degree of mild steel dissolution [46,47]. The value of the proportional factor  $Q$  of CPE varies conversely with TSEO concentration. Moreover, the values of  $C_{dl}$  decrease with the increase of TSEO concentration. This result can be explained as a consequence of an increase in the surface coverage by essential oil compounds, which confirm the increase of  $\eta_{EIS} \%$ .

On the other hand, in the absence of TSEO, the calculated value of the relaxation time constant  $\tau$  is found to be 8.54 ms, and the addition of TSEO in 1 M HCl solution results in an increase in  $\tau$  value at  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  ( $\tau=13.18 \text{ ms}$ ) which remains approximately unchanged, suggesting that charge and discharge rates to the metal/solution interface considered as an electrical capacitor is significantly decreased.

**Table IV.4.: EIS data of mild steel in 1 M HCl containing different concentrations of TSEO at 293 K.**

$C_{inh}$ $\text{g L}^{-1}$	$R_s$ $\Omega \text{ cm}^2$	$R_t$ $\Omega \text{ cm}^2$	$C_{dl}$ $\mu\text{F cm}^{-2}$	$\tau$ $\text{ms}$	$Q$ $\mu\text{F s}^{n-1}$	$n$	$\varphi$	$\chi^2$	$\eta_{EIS}$ $\%$
Blank	1.667±0.229	55.99±0.45	152.60	8.54	357.00±36.42	0.8215	-0.62	0.0930	-
0.5	1.703±0.223	130.40±0.46	75.86	9.89	163.00±7.14	0.8343	-0.67	0.9974	57.06
1	1.951±0.220	168.40±0.45	69.80	11.75	141.60±4.67	0.8408	-0.70	0.5213	66.75
1.5	2.153±0.215	217.40±0.44	60.66	13.18	109.80±2.81	0.8629	-0.74	0.7070	74.24
2	2.239±0.213	240.70±0.44	57.08	13.74	98.69±2.29	0.8723	-0.76	0.2114	76.73

The adsorption of TSEO molecules on the surface decreases its electrical capacity because they displace the ions and the water molecules initially adsorbed onto the mild steel surface [48]. However, this decrease in electrical capacity may be attributed to the formation of a protective film on the mild steel surface. Hence, the thickness of the film formed  $\delta$  is related to  $C_{dl}$  according to Helmholtz model given by Equation 13 [49]:

$$\delta = \frac{\varepsilon \times \varepsilon_0}{C_{dl}} \times S \tag{13}$$

In this Equation,  $S$  is the surface area,  $\delta$  is the thickness of the protective film,  $\varepsilon_0$  is the relative dielectric constant of the medium, and  $\varepsilon$  is the vacuum permittivity ( $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-2}$ ).

However, when the inhibitor concentration increases, the  $C_{dl}$  decreases and thus the thickness  $\delta$  of the protective film increases, which means that more and more TSEO compounds can be adsorbed on the mild steel surface [50].

The parameter  $n$  can be utilized as a gauge of the roughness or heterogeneity of the mild steel surface; it has a value ranged between 0-1, when it approaches unity, this result indicates more homogenous surface. In Table IV.4., the value of a phase shift ranges from 0.8215 to 0.8723 and does not vary significantly which suggests that the charge transfer controlled the dissolution mechanism of mild steel in aggressive solution with and without TSEO [51]. On the other hand, Bode diagrams show that the slope  $\varphi$  (Figure IV.6b.), ranges from -0.62 to -0.76, which relates the non-perfect structure of the metal/solution interface [52].

#### **IV.3.4. Comparison of the performance of some *Thymus* derivatives**

The use of essential oils as corrosion inhibitors have been widely reported by several authors [5,12,13]. Table IV.5. reports the percentage inhibition efficiency for some selected essential oils of *Thymus* derivatives, used as corrosion inhibitors of various materials in acidic media [18–23]. The values of corrosion inhibition efficiency, given in Table IV.5. derived from EIS measurements.

The comparison of inhibitory efficiencies, of *Thymus* derivatives [18] and [19], illustrates that the major organic compounds of essential oils have the same skeleton but only differ by the presence of -OH substituent. Thus, the difference in the observed protective properties is predominately attributed to the electronic effect of the substituent type. Indeed, the inhibition efficiency is pronounced more and more in the presence of a hydroxide functional group in p-Cymene molecule [19]. In addition, the presence of electron density in the phenyl ring with the hydroxide group leads to an easier electron transfer from the functional groups to the metal surface, which provides greater adsorption as reported by some researchers.[53,54] The results obtained reveal that with increasing the donor property of the substituent, the inhibition efficiency of the inhibitor is increased.

On the other hand, inspection of the chemical structure of Borneol [20,21] reveals that compound is easily hydrolysable and can adsorb on the metal surface via the lone pair of electrons present on oxygen atom and make a barrier for charge and mass transfer leading to decrease the interaction of the metal in aggressive solutions. The formation of a layer essentially blocks discharge of  $H^+$  and dissolution of metal. So that, the protection efficiency increase even at low inhibitor concentrations ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) [26,55]. However, the observed effect may not be due

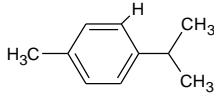
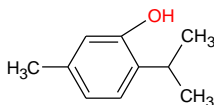
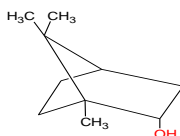
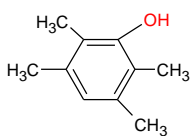
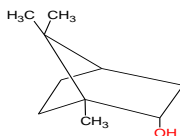
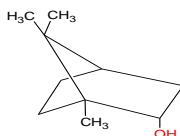
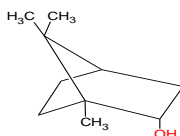


to the major constituents alone, as even the minor constituents may act to potentiate the inhibitive effects.

From Table IV.5., it is clear that the major compound of *Thymus* derivatives essential oils [18–20] is variable according to the area of harvest and the stage of development [26]. Thus, it is logical to assume that the adsorption mechanism is mainly responsible for the good protective properties of essential oils for various metals in the different acidic media [18–23]. It can be easily introduced that inhibition occurs by a synergistic effect of the different active molecules present in each essential oil. By comparing these results, we can show that TSEO is effective inhibitor in 1 M HCl. The best value of inhibition efficiency is obtained even at lower concentration (76.73% at 2 g L<sup>-1</sup>).

**Chapitre IV: *Thymus Sahraouian* essential oil as Eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in molar hydrochloric acid solution**

**Table IV.5.:** Percentage of corrosion inhibition for some essential oils obtained from *Thymus* derivatives in acidic media on different matrix.

Essential oil	Material	Test solution	Optimum concentration	Inhibition efficiency	Geographic location	Major composition	Structure	Reference
Thymus Capitatus	Mild steel	1 M HCl	5 mL L <sup>-1</sup>	65.5%	North-East of Morocco	p- Cymene		[18]
Thyme Vulgaris	Mild steel	1 M HCl	2 g L <sup>-1</sup>	93%	South of Morocco	Thymol		[19]
Thymus Algeriensis	Mild steel	1 M HCl	1 g L <sup>-1</sup>	91%	Eastern of Morocco	Borneol		[20]
Thymus Sahraouian	Mild steel	1 M HCl	2 g L <sup>-1</sup>	76.73%	South of Morocco	Durenol		-
Thymus Pallidus	Carbon steel	1 M HCl	1 g L <sup>-1</sup>	88.75%	South of Morocco	Borneol		[21]
Thymus Satureioides	Tinplate	0.5 M HCl	6 g L <sup>-1</sup>	87%	South of Morocco	Borneol		[22]
Thymus Satureioides	Carbon steel	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 g L <sup>-1</sup>	95.97%	South of Morocco	Borneol		[23]

### IV.3.5. Comparison of the overall results issued from different methods

Figure IV.8. shows the histogram of the comparative study of inhibition efficiency  $\eta\%$  data for all investigated concentrations of TSEO extracted from the different undertaken weight loss, potentiodynamic polarization (Tafel, Stern & Geary, and Stern) and EIS methods. It is noted from the histogram that  $\eta\%$  increases with concentration increase of essential oil in the same manner from all the five methods. A good correlation was observed between the weight loss measurements and potentiodynamic polarization along with electrochemical impedance spectroscopy studies. The best  $\eta\%$  is achieved at  $2 \text{ g L}^{-1}$  of TSEO.

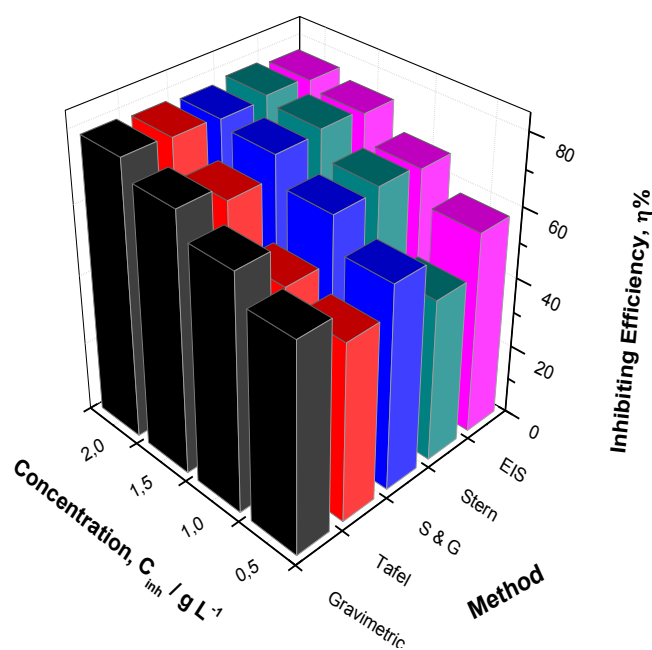


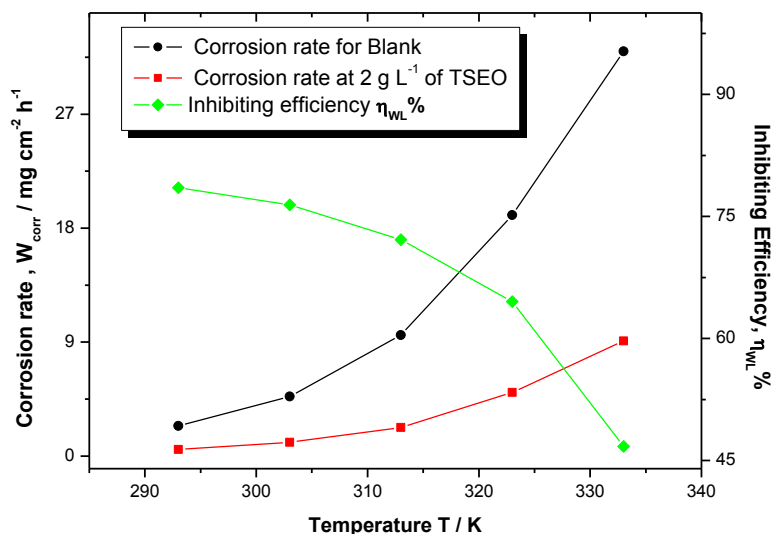
Figure IV.8. : Comparison of the inhibition efficiency  $\eta\%$  values obtained by weight loss, Tafel, Stern, Stern & Geary, EIS methods.

### IV.3.6. Effect of temperature

In order to have more information about the performance of TSEO and the nature of adsorption and activation processes, the effect of temperature is studied using gravimetric experiments in uninhibited and inhibited media after 2 h of immersion in the temperature range 293-333 K.

Figure IV.9. shows that the corrosion rate  $W_{corr}$  increases with rise of temperature and it is more pronounced for the blank solution. It is obvious that the weight-loss is circa 13 and 17 times superior, at 333 K when compared to 293 K, in the absence and presence of  $2 \text{ g L}^{-1}$  of

TSEO, respectively. Besides, the inhibition efficiency  $\eta_{WL}$  % depends on temperature and decreases with rise of temperature from 293 to 333 K, indicating the increased rate of dissolution process and partial desorption of TSEO from the mild steel surface as reported elsewhere [56]. This fact clearly means a decrease of the strength of the adsorption process at higher temperatures, meanwhile we can propose a physisorption mode of TSEO onto the mild steel surface.



**Figure IV.9. :** Evolution of the corrosion rate and inhibiting efficiency for mild steel in 1 M HCl, with and without 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO at different temperatures.

The dependence of  $W_{corr}$  on temperature can be expressed by the Arrhenius Equation

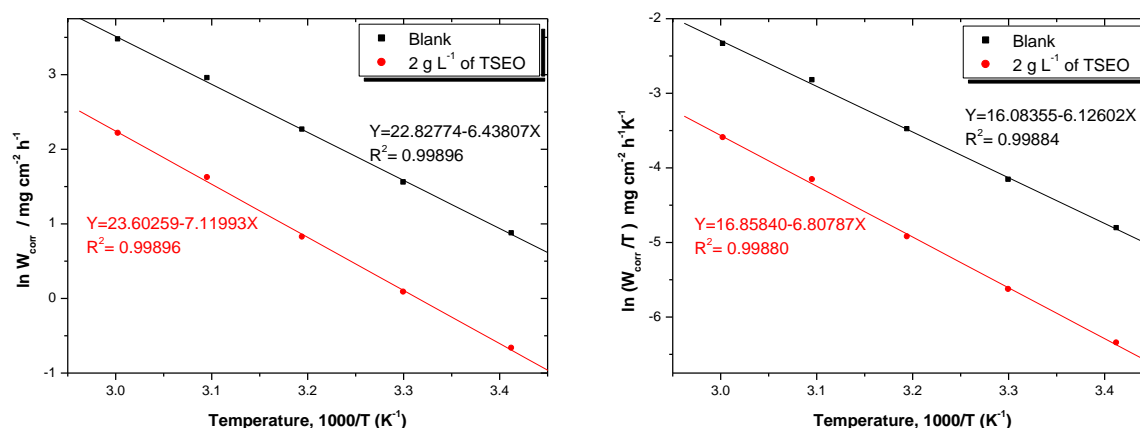
14. An alternative formulation of Arrhenius is called transition state given by Equation 15.

$$\ln W_{corr} = \ln F - \frac{E_a}{R \times T} \tag{14}$$

$$\ln \frac{W_{corr}}{T} = \left( \ln \left( \frac{R}{N \times h} \right) + \frac{\Delta S^*}{R} \right) - \frac{\Delta H^*}{RT} \tag{15}$$

$E_a$  is the apparent effective activation energy,  $R$  is the general gas constant,  $T$  the absolute temperature and  $F$  is the frequency factor.  $N$  is the Avogadro's number,  $h$  is the Plank's constant,  $\Delta S^*$  is the entropy of activation and  $\Delta H^*$  is the enthalpy of activation.

Figure IV.10. shows the variations of the logarithm of  $W_{corr}$  in the presence and absence of TSEO against the reciprocal temperature. All of the kinetic parameters extracted from Figure IV.10. are given in Table IV.6.



**Figure IV.10.** : Arrhenius equation, (a) the linearized form and (b) the transition state, of mild steel in 1 M HCl with and without 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO.

It is obvious that the linear regression coefficients  $R^2$  being close to unity indicating that the mild steel corrosion in 1 M HCl can be elucidated using the kinetic model. In the literature, the decrease of the inhibition efficiency  $\eta_{WL}\%$  with rise of temperature, which refers to a superior value of apparent activation corrosion energy  $E_a$ , when compared to the blank, is interpreted as a physisorption character. While, the inferior value of apparent activation corrosion energy in an inhibited solution in comparison with the blank solution is often interpreted as an indication of chemisorption character [57].

**Table IV.6.** : The values of activation parameters  $F$ ,  $E_a$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  for mild steel in 1 M HCl in the absence and presence of 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO.

Kinetic parameter	Blank	TSEO
$F / \text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$	$8.202 \cdot 10^9$	$17.80 \cdot 10^9$
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	53.52	59.19
$\Delta H^* / \text{kJ mol}^{-1}$	50.93	56.60
$\Delta S^* / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-63.82	-57.37
$E_a - \Delta H^* / \text{kJ mol}^{-1}$	2.59	2.59

Furthermore the  $E_a$  given in Table IV.6. is found to be 53.52 and 59.19 kJ mol<sup>-1</sup> for the corrosion process in the absence and presence of TSEO, respectively. In addition, the frequency factor  $F$  increases by more than twice while  $\eta_{WL}\%$  decreases though temperature rising which

go together with a slow increase of  $E_a$  by 6 kJ mol<sup>-1</sup> can be interpreted as an indication for columbic or physical type of adsorption [58].

The positive sign of the activated enthalpy,  $\Delta H^*$  means that the dissolution phenomenon is of endothermic nature and the higher value, in the presence of TSEO, reflects that the metal dissolution becomes slow [59,27]. The higher values of the entropy of activation  $\Delta S^*$  in inhibited solution can be interpreted as an increase in disorder as the reactants are converted to the activated complexes [6,60]. We note that the activated enthalpy  $\Delta H^*$  value and the apparent effective activation energy  $E_a$  value vary in similar way allowing to verify the corresponding thermodynamic Equation 16 [6]:

$$\Delta H^* = E_a - (R \times T) \quad (16)$$

#### **IV.3.7. Adsorption isotherm**

The adsorption isotherm can be used to determine if the TSEO effect is mainly due to the adsorption on the mild steel surface; i.e., to its blocking. Hence, the type of the adsorption isotherm can present additional information concerning the properties of the studied inhibitor. The adsorption process of TSEO components is a permutation reaction where the adsorbed water molecules are being displaced from the mild steel surface and replaced by TSEO molecules according to the following Equation 17 [49]:



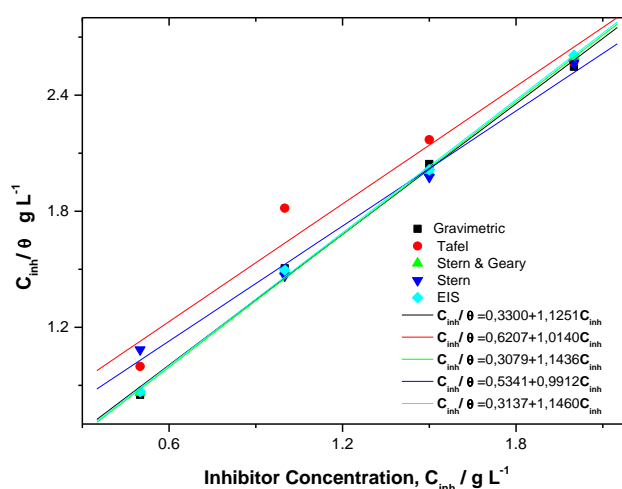
In Equation 17,  $Org_{(sol)}$  is the organic molecules in aggressive solution,  $Org_{(ads)}$  is the adsorbed organic molecule onto the electrode surface,  $H_2O_{(ads)}$  is the water molecule on the electrode surface and  $n$  is the coefficient that represents water molecules replaced by a unit of TSEO molecule.

It is well established that the inhibition efficiency  $\eta\%$  depends on the number and type of active sites at the mild steel interface, the molecular size of the inhibitor, the charge density, the metallic complex formation, and the mild steel-inhibitor interaction [61]. The fractional surface coverage  $\theta$  values are calculated from weight-loss, EIS measurements and potentiodynamic polarization methods (Tafel, Stern & Geary, Stern) at different concentrations of TSEO and at 293 K, using the following Equation 18 [62]:

$$\theta = \frac{\eta\%}{100} \quad (18)$$

The most frequently used isotherms are Langmuir, Temkin, and Frumkin [63]. It has been shown that the best suitable isotherm for adsorption of TSEO on the mild steel surface in 1 M HCl solution is the Langmuir model.

To obtain the straight lines is traced using the least squares method. The experimental data (points) and fitting data (lines) for the isotherm model are plotted in Figure IV.11.



**Figure IV.11. :** Plots of the Langmuir adsorption isotherm model of TSEO onto the mild steel surface at 293K obtained at the five undertaken methods.

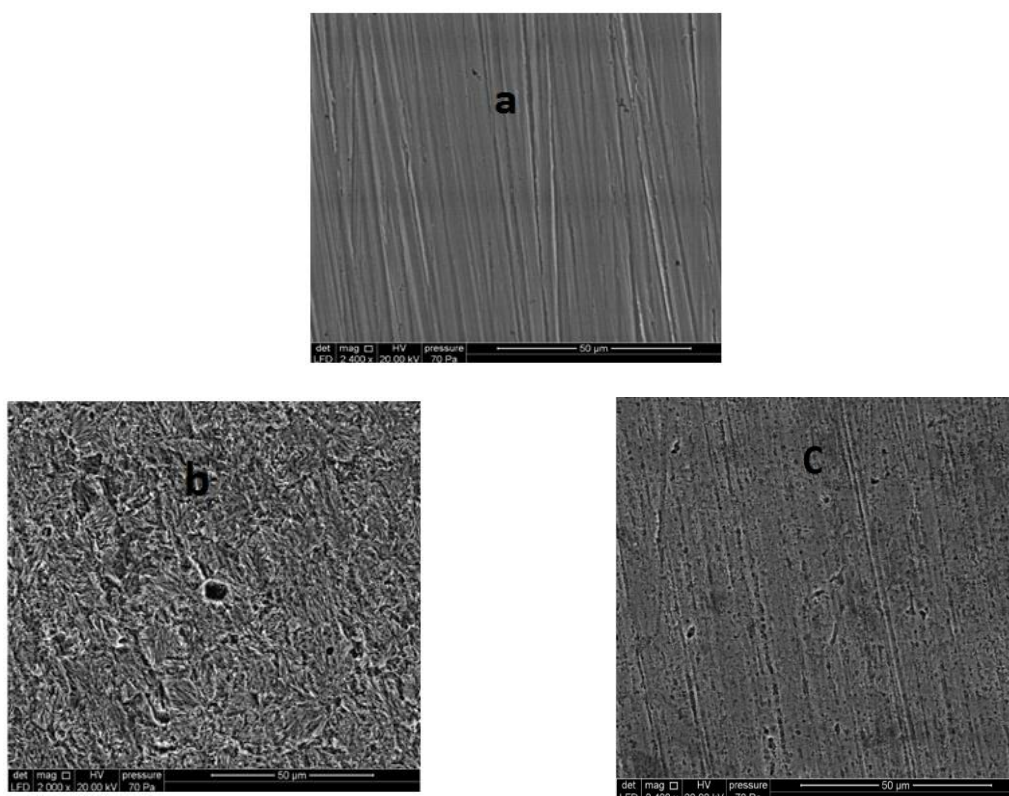
The results of linear regression are given in Table IV.7. It is noticeable that the fit quality is obtained referring to  $R^2$  which reach 0.99. The data fitting lines have slopes very close to unit which suggests that the experimental data are well explained by the Langmuir adsorption isotherm [6]. Consequently, it is concluded that a single-layer inhibitor film forms on the electrode surface, and there are no interactions between the adsorbed species on the electrode surface [64-66].

**Table IV.7.:** Parameter values issued from the Langmuir adsorption isotherm model for the adsorption of TSEO onto the mild steel surface in 1 M HCl at 293 K.

Method	$R^2$	Slope
Weight-loss	0.9962	1.1251
Tafel	0.9577	1.0140
S&G	0.9986	1.1436
Stern	0.9911	0.9912
EIS	0.9988	1.1460

### **IV.3.8. SEM and EDX results**

The high-resolution SEM micrographs (50  $\mu\text{m}$ ) of mild steel strips are recorded in order to examine the changes occurred during the corrosion process before and after immersion in 1 M HCl without and with TSEO (Figures IV.12a-c.). Parallel description on the polished mild steel surface before immersion in the corrosive solution is linked to the abrading scratches (Figure IV.12a.). Figures IV.12b-c. show the mild steel surface after 24 h of immersion in 1 M HCl with and without TSEO. The SEM micrograph (Figure IV.12b.) shows that the mild steel surface is strongly damaged in the absence of TSEO due to an excessive mild steel dissolution in the corrosive solution and the increased number and/or depth of pits. On the other hand, in the presence of TSEO (Figure IV.12c.), the mild steel surface is remarkably improved and fewer corrosion attacks except polishing lines are observed in comparison to the mild steel surface in the absence of TSEO, indicating a considerable reduction of corrosion rate. This improvement in surface morphology is probably due to the formation of a protective film of TSEO components onto the mild steel surface which is responsible for the corrosion inhibition [7].

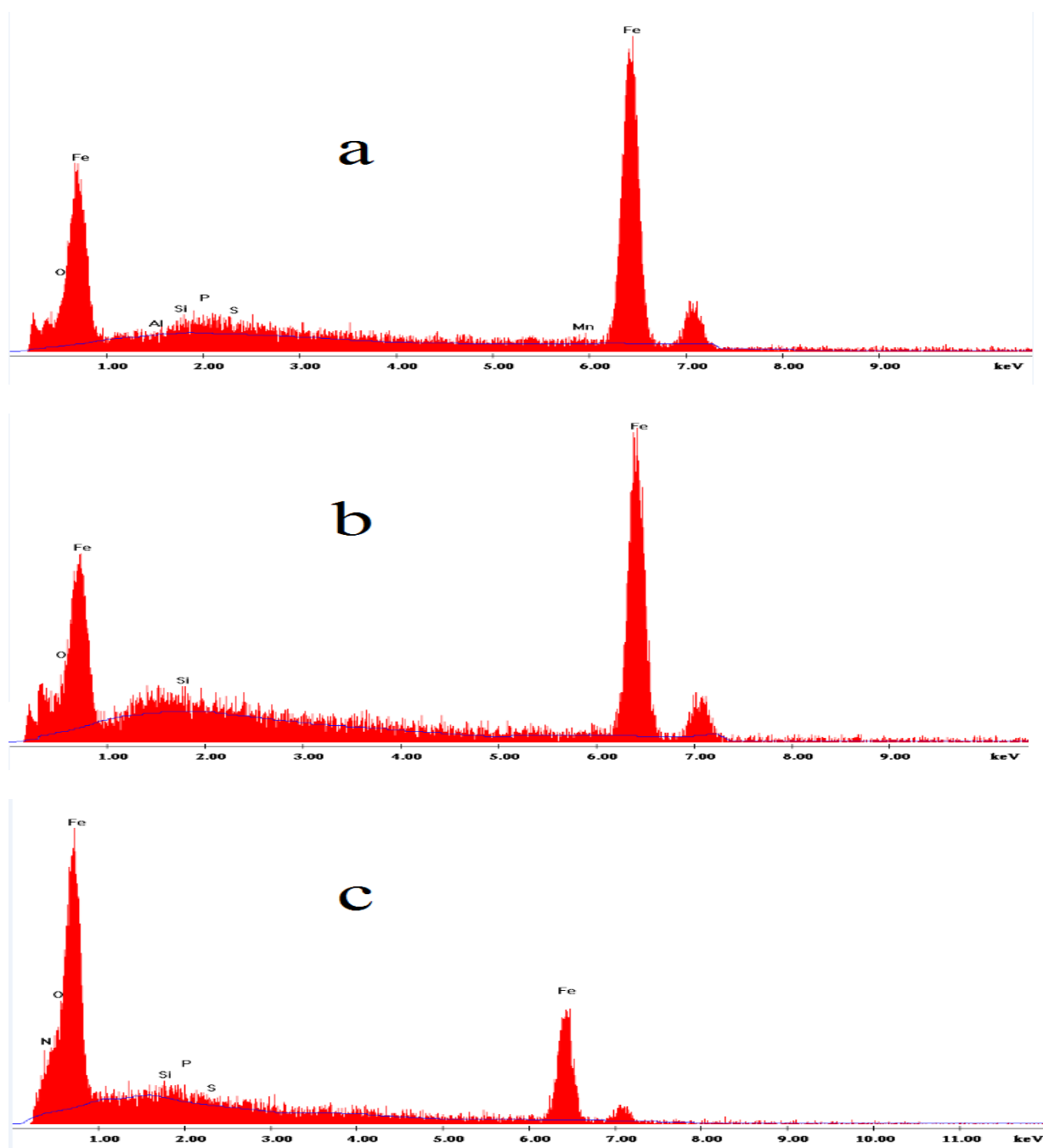


**Figure IV.12. :** SEM micrographs of the mild steel surface: (a) mild steel surface after being polished, (b) mild steel surface after 24 h immersion in 1 M HCl and (c) mild steel surface after 24 h immersion in 1 M HCl with 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO.



**Chapitre IV: *Thymus Sahraoui* essential oil as Eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in molar hydrochloric acid solution**

Thereafter, an EDX qualitative analysis (Figure IV.13.) and quantitative spectrum (Table IV.8.) are given to determine the principal potential sites present in the different components of TSEO and responsible of the adsorption process. Figure IV.13. presents an EDX panorama recorded for mild steel specimen exposed for 24 h in 1 M HCl in the absence and presence of 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO.



**Figure IV.13. :** EDX spectra of mild steel surface: (a) before immersion in 1 M HCl, (b) after 24 h of immersion in 1 M HCl and (c) after 24 h of immersion in 1 M HCl + 2 g L<sup>-1</sup> of TSEO.

**Table IV.8.:** Percentage atomic contents of elements obtained from EDX spectra.

Mild steel sample	Element (% at)			
	O	N	S	P
Polished	1.98	-	0.02	0.01
1 M HCl	2.56	-	-	-
2 g L <sup>-1</sup> of TSEO	10.78	15.12	0.98	1.30

Before being in aggressive solution the EDX spectrum (Figure IV.13a.) shows the characteristic peaks of some of the elements constituting the mild steel specimen. In the presence of TSEO (Figure IV.13c.), EDX spectrum shows an additional line characteristic for the existence of N [65]. In addition, the O, S, and P signals are significantly enhanced upon adding TSEO into 1 M HCl. This indicates that the TSEO molecules, as major components of the essential oil (Figure IV.2.), are adsorbed onto the mild steel surface. These results confirm those derived from weight loss, potentiodynamic polarization, and EIS measurements, which suggest that a surface film inhibits the mild steel dissolution, and hence retards both cathodic and anodic reactions.

#### IV.4. CONCLUSION

According to the experimental results, the following conclusion can be drawn:

1. The potentiodynamic polarization curves indicate that TSEO acts as mixed type inhibitor with a predominantly anodic action.
2. EIS study reveals that TSEO reduced the corrosion rate by increasing the charge transfer resistance of the system, and the equivalent circuit is found to fit well with a constant phase element.
3. The confrontation of gravimetric, potentiodynamic polarization (Tafel, Stern, Stern & Geary methods), and EIS measurements is in favor of good agreement between them.
4. The increase of the frequency factor as well as the apparent activation energy  $E_a$  value along with a decrease of the inhibition efficiency suggests that TSEO undergoes physical adsorption on the mild steel surface.
5. The adsorption of TSEO molecules obeys to Langmuir adsorption isotherm model.
6. SEM examination and EDX analysis of the mild steel surface, in the presence of TSEO, confirm the existence of a protective adsorbed film.

#### IV.5. RÉFÉRENCES

- [1] R. Winston Revie, H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering, A John Wiley & Sons, INC, 2008. doi:10.1179/000705972798323134.
- [2] P. Roberge, Corrosion engineering: principles and practice, 2008. doi:10.1036/0071482431.
- [3] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1881–1887. doi:10.1016/j.electacta.2008.10.025.
- [4] J. Halambek, K. Berković, J. Vorkapić-Furač, The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3978–3983. doi:10.1016/j.corsci.2010.08.012.
- [5] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Artemisia Mesatlantica essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution : Electrochemical and XPS investigations, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 146–155. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.028.
- [6] H. Zarrok, A. Zarrouk, B. Hammouti, R. Salghi, C. Jama, F. Bentiss, Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald - Weight loss, electrochemical and XPS studies, *Corros. Sci.* 64 (2012) 243–252. doi:10.1016/j.corsci.2012.07.018.
- [7] R. Solmaz, Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0.5M HCl solution, *Corros. Sci.* 81 (2014) 75–84. doi:10.1016/j.corsci.2013.12.006.
- [8] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, R.S. Bayoumi, The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid. Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3588–3600. doi:10.1016/j.electacta.2006.10.019.
- [9] D. Kesavan, M. Gopiraman, N. Sulochana, Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review, *Chem. Sci. Rev. Lett.* 1 (2012) 1–8.
- [10] L. Majidi, Z. Faska, M. Znini, S. Kharchouf, A. Bouyanzer, B. Hammouti, Synthesis and anticorrosive effect of epoxy-allylmenthols on steel in molar hydrochloric acid, *J. Mater. Environ. Sci.* 226–219 (2010) 4 .. doi:10.1108/03699420710820405.

- [11] M. Benabdellah, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahhou, A. Aouniti, Inhibition of steel corrosion in 2 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> by artemisia oil, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6212–6217. doi:10.1016/j.apsusc.2005.08.030.
- [12] N. National Association of Corrosion Engineers., T. NACE International., M. NATESAN, S.C. MURUGAVEL, Materials performance., National Association of Corrosion Engineers, 1974. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=21902502> (accessed June 20, 2017).
- [13] B. Zerga, M. Sfaira, Z. Rais, M. Ebn Touhami, M. Taleb, B. Hammouti, B. Imelouane, A. Elbachiri, Lavender oil as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *Matériaux Tech.* 97 (2009) 297–305. doi:10.1051/mattech/2009045.
- [14] P.B. Raja, A.K. Qureshi, A. Abdul Rahim, H. Osman, K. Awang, Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media, *Corros. Sci.* 69 (2013) 292–301. doi:10.1016/j.corsci.2012.11.042.
- [15] H. Bentrach, Y. Rahali, A. Chala, Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium, *Corros. Sci.* 82 (2014) 426–431. doi:10.1016/j.corsci.2013.12.018.
- [16] P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352–363. doi:10.1016/j.corsci.2014.04.036.
- [17] P.C. Okafor, M.E. Ikpi, I.E. Uwah, E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, S.A. Umoren, Inhibitory action of Phyllanthus amarus extracts on the corrosion of mild steel in acidic media, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2310–2317. doi:10.1016/j.corsci.2008.05.009.
- [18] J.C. Y. El Ouadi, N. Lahhit, A. Bouyanzer, H. Elmsellem, L. Majidi, M. Znini, I. Abdel-Rahman, B. Hammouti, B. El Mahi, The use of essential oil of thymus capitatus originating from north-east morocco, as eco-friendly corrosion inhibitors of mild steel in hydrochloric acid solution, *Int. J. Dev. Res.* 6 (2016) 6867–6874.
- [19] F. El Hajjaji, H. Greche, M. Taleb, A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, Application of essential oil of thyme vulgaris as green corrosion inhibitor for mild steel in 1MHCl, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 567–578.
- [20] I. Hamdani, E. El Ouariachi, O.Mokhtari, A.Salhi, N.Chahboun, B. ElMahi, A. Bouyanzer, A. Zarrouk, B. Hammouti, Costa, Chemical constituents and corrosion inhibition of mild steel by the essential oil of Thymus algeriensis in 1.0 M hydrochloric acid solution, *Der Pharma Chem.* 8 (2017) 252–264.

- [21] M.C. Elbouchtaoui, A. Anejjar, R. Salghi, B. Chebli, L.M.I. Hassani, M. Hmamouchi, B. Hammouti, Inhibition of steel corrosion in 1 M HCl by the essential oil of *Thymus pallidus*, *Der Pharma Chem.* 6 (2014) 406–414.
- [22] L. Bammou, B. Chebli, R. Salghi, L. Bazzi, B. Hammouti, M. Mihit, H. Idrissi, Thermodynamic properties of *Thymus satureioides* essential oils as corrosion inhibitor of tinplate in 0.5 M HCl: chemical characterization and electrochemical study, *Green Chem. Lett. Rev.* 3 (2010) 173–178. doi:10.1080/17518251003660121.
- [23] F. Taoufik, A. Anejjar, A. Asdadi, R. Salghi, B. Chebli, M. El Hadek, L.M. Idrissi Hassani, Synergic effect between *Argania spinosa* cosmetic oil and *Thymus satureioides* essential oil for the protection of the carbon steel against the corrosion in sulfuric acid medium, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017) 582–593.
- [24] S. Houbairi, M. Essahli, A. Lamiri, Inhibition of Copper Corrosion in 2 M HNO<sub>3</sub> by the Essential Oil of Thyme Morocco, *Port. Electrochim. Acta.* 31 (2013) 221–233. doi:10.4152/pea.201304221.
- [25] P. Parthipan, J. Narenkumar, P. Elumalai, P.S. Preethi, A. Usha Raja Nanthini, A. Agrawal, A. Rajasekar, Neem extract as a green inhibitor for microbiologically influenced corrosion of carbon steel API 5LX in a hypersaline environment, *J. Mol. Liq.* 240 (2017) 121–127. doi:10.1016/j.molliq.2017.05.059.
- [26] B.E.A. Rani, B.B.J. Basu, Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview, *Int. J. Corros.* 2012 (2012). doi:10.1155/2012/380217.
- [27] M.H. Hussin, A. Abdul, M. Nasir, M. Ibrahim, N. Brosse, The capability of ultrafiltrated alkaline and organosolv oil palm (*Elaeis guineensis*) fronds lignin as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl solution, *Measurement.* 78 (2016) 90–103. doi:10.1016/j.measurement.2015.10.007.
- [28] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3331–3340. doi:10.1016/j.corsci.2010.06.002.
- [29] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang, F. Pan, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel, *Corros. Sci.* 63 (2012) 82–90. doi:10.1016/j.corsci.2012.05.026.
- [30] B. Qian, J. Wang, M. Zheng, B. Hou, Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Corros. Sci.* 75 (2013) 184–192. doi:10.1016/j.corsci.2013.06.001.

- [31] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H.F. Hildebrand, M. Lagrenée, 2,5-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2781–2792. doi:10.1016/j.corsci.2004.04.001.
- [32] E. Poorqasemi, O. Abootalebi, M. Peikari, F. Haqdar, Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1043–1054. doi:10.1016/j.corsci.2009.03.001.
- [33] C. Verma, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, I.B. Obot, A. El Assyry, 3-Amino alkylated indoles as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: Experimental and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 219 (2016) 647–660. doi:10.1016/j.molliq.2016.04.024.
- [34] K.K. Anupama, K. Ramya, A. Joseph, Electrochemical and computational aspects of surface interaction and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by *Phyllanthus amarus* leaf extract (PAE), *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 146–155. doi:10.1016/j.molliq.2016.01.019.
- [35] S. Rameshkumar, I. Danaee, M. RashvandAvei, M. Vijayan, Quantum chemical and experimental investigations on equipotent effects of (+)R and (-)S enantiomers of racemic amisulpride as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in acidic solution, *J. Mol. Liq.* 212 (2015) 168–186. doi:10.1016/j.molliq.2015.09.001.
- [36] R. Solmaz, G. Kardaş, M. Çulha, B. Yazici, M. Erbil, Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5941–5952. doi:10.1016/j.electacta.2008.03.055.
- [37] M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical Polarization, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 559. doi:10.1149/1.2428653.
- [38] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, 2014. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [39] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Tourir, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, Inhibitive properties of 2,5-bis(n-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water, *Corros. Sci.* 80 (2014) 442–452. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.067.
- [40] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836–1843. doi:10.1016/j.corsci.2009.05.011.
- [41] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in

hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1073–1082. doi:10.1016/j.corsci.2009.02.011.

[42] K. Juttner, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1501–1508.

[43] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, New 1H-pyrrole-2,5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: Electrochemical, XPS and DFT studies, *Corros. Sci.* 90 (2015) 572–584. doi:10.1016/j.corsci.2014.10.052.

[44] T.K. Chaitra, K.N.S. Mohana, H.C. Tandon, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 1026–1038. doi:10.1016/j.molliq.2015.08.031.

[45] K. Darowiki, Corrosion Rate Measurements by Non-Linear Impedance, *Corros. Sci.* 40 (1998) 495–508.

[46] M.A. Quraishi, A. Singh, V. Kumar, D. Kumar, A. Kumar, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 114–122. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.02.066.

[47] M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, C. Jama, J.P. Hornez, M. Lagrenée, Polyphosphate derivatives of guanidine and urea copolymer: Inhibiting corrosion effect of Armco iron in acid solution and antibacterial activity, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2914–2918. doi:10.1016/j.corsci.2008.07.003.

[48] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, C. Jama, F. Bentiss, Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole, *Corros. Sci.* 75 (2013) 123–133. doi:10.1016/j.corsci.2013.05.023.

[49] C. Verma, A. Singh, G. Pallikonda, M. Chakravarty, M.A. Quraishi, I. Bahadur, E.E. Ebenso, Aryl sulfonamidomethylphosphonates as new class of green corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: Electrochemical, surface and quantum chemical investigation, *J. Mol. Liq.* 209 (2015) 306–319. doi:10.1016/j.molliq.2015.06.013.

[50] S.B.S. Bataillon, C. Brunet, Electrochemical Impedance Spectroscopy on Oxide Films Formed on Zircaloy 4 in High Temperature, *Electrochimica Acta.* 39 (1994).

[51] F. Growcock, R. Jasinski, Time-resolved impedance spectroscopy of mild steel in concentrated hydrochloric acid, *J. Electrochemical Soc.* 136 (1989) 2310.

- [52] R. Solmaz, Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine, *Corros. Sci.* 79 (2014) 169–176. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.001.
- [53] M.A. Hegazy, H.M. Ahmed, A.S. El-Tabei, Investigation of the inhibitive effect of p-substituted 4-(N,N,N-dimethyldodecylammonium bromide)benzylidene-benzene-2-yl-amine on corrosion of carbon steel pipelines in acidic medium, *Corros. Sci.* 53 (2011) 671–678. doi:10.1016/j.corsci.2010.10.004.
- [54] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 145–154. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.01.028.
- [55] M. Shyamala, P.K. Kasthuri, A comparative study of the inhibitory effect of the extracts of ocimum sanctum, aegle marmelos, and solanum trilobatum on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium, *Int. J. Corros.* 2011 (2011). doi:10.1155/2011/129647.
- [56] M. Schorr, J. Yahalom, The significance of the energy of activation for the dissolution reaction of metal in acids, *Corros. Sci.* 12 (1972) 867–868.
- [57] A. Popova, Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2144–2158. doi:10.1016/j.corsci.2006.10.020.
- [58] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33–58. doi:10.1016/S0010-938X(02)00072-0.
- [59] P. Singh, V. Srivastava, M.A. Quraishi, Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies, *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 164–173. doi:10.1016/j.molliq.2015.12.086.
- [60] S. Banerjee, V. Srivastava, M.M. Singh, Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, *Corros. Sci.* 59 (2012) 35–41. doi:10.1016/j.corsci.2012.02.009.
- [61] G. Avci, Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5 M HCl, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 317 (2008) 730–736. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.12.009.
- [62] P. Singh, M. Makowska-Janusik, P. Slovensky, M.A. Quraishi, Nicotinonitriles as green corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: Electrochemical, computational and surface morphological studies, *J. Mol. Liq.* 220 (2016) 71–81. doi:10.1016/j.molliq.2016.04.042.



- [63] J. Haque, V. Srivastava, C. Verma, M.A. Quraishi, Experimental and quantum chemical analysis of 2-amino-3-((4-((S)-2-amino-2-carboxyethyl)-1H-imidazol-2-yl) thio) propionic acid as new and green corrosion inhibitor for mild steel in 1M hydrochloric acid solution, *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 848–855. doi:10.1016/j.molliq.2016.11.011.
- [64] N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss, Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1294–1305. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.159.
- [65] N.K. Gupta, C. Verma, M.A. Quraishi, A.K. Mukherjee, Schiff's bases derived from l-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 215 (2016) 47–57. doi:10.1016/j.molliq.2015.12.027.

## **CHAPITRE V**

*Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by Artemisia Abrotanum essential oil as an eco-friendly inhibitor*

**Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by Artemisia Abrotanum essential oil as an eco-friendly inhibitor**

**Z. Bensouda<sup>1\*</sup>, E. Ellassiri<sup>1</sup>, M. Galai<sup>3</sup>, M. Sfaira<sup>1</sup>, A. Farah<sup>2</sup>, M. Ebn Touhami<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, de Modélisation et d'Environnement. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah USMBA, Faculté des Sciences BP 1796-30000 Fès-Atlas, Morocco.*

<sup>2</sup> *Laboratoire de Chimie Organique Appliquée. Université Sidi Mohamed Ben Abdellah USMBA, Faculté des Sciences et Techniques. Route Immouzer Fès, Morocco.*

<sup>3</sup> *Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et Environnement : Modélisation et Application, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofaïl, BP. 133-14000, Kénitra, Morocco.*

**Abstract**

In this study, the corrosion inhibition properties of the Artemisia Abrotanum Essential Oil (AAEO) on mild steel in normal hydrochloric acid (1 M HCl) solution has been investigated and characterized by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), weight loss, Tafel polarization, Linear Polarization Resistance (LPR), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Scanning Electron Microscope (SEM) techniques. The effect of concentration and temperature were also studied. The obtained results indicated that AAEO has a good inhibiting effect. The protection efficiency increased with increasing AAEO concentration and reached up 83.9 % whereas it slightly decreased with rise of temperature. Tafel polarization examination indicated that AAEO acted as a mixed type inhibitor with predominance of anodic action. The Nyquist impedance plots presented a depressed capacitive loop at high-frequency range followed by a well-defined inductive loop at low-frequency range. However, the Nyquist plots were analysed by fitting the experimental data to an appropriate equivalent circuit. The adsorption of AAEO on mild steel surface obeyed to Langmuir isotherm model. SEM micrographs confirmed the existence of a protective adsorbed film on the mild steel surface.

**Keywords:** Corrosion inhibitor, Mild steel, GC-MS, Polarization, EIS, Adsorption isotherm.

\* Corresponding author. E-mail address: [bensouda@yahoo.com](mailto:bensouda@yahoo.com)

## **V.1. INTRODUCTION**

Currently, the investigation of mild steel corrosion mechanisms has become a principal academic and industrial subject, particularly in acidic solutions [1]. This is because of enlarged industrial applications of the acidic media. The principal fields of utilization are industrial acid descaling, acid pickling, cleaning of boilers and heat exchangers, the petrochemical processes, and many others such as operations which are usually accompanied by acid consumption and considerable dissolution of the mild steel. The hydrochloric acid solution is one of the most aggressive media and frequently used in industry [2]. Consequently, the rate of corrosion at which mild steel is destroyed in HCl solution is very important, particularly when soluble corrosion products are formed, necessitating the usage of corrosion inhibitors to reduce the corrosion attack on the metal surface. A corrosion inhibitor is a chemical compound or combination of compounds, that, when introducing at appropriate concentration and forms in the environment, reduces corrosion [3]. Various of synthetic compounds used in industry has been referred as successful corrosion inhibitors which mainly contain multiple bonds in the molecule, long alkyl chains, aromatic rings and heteroatoms such as oxygen, sulfur, and nitrogen which act by adsorption on the metallic surface [4–7]. Besides, the molecular weight of synthetic inhibitors, the surface area and the number of heteroatoms performed an essential role in calculating their inhibition efficiency [8]. Although numerous synthetic compounds presented good anticorrosive action, the majority of them are considered poisonous to humans and to environment. [9]. However, as a result of ecological risks, expanding consciousness of health and their high cost, consideration is being drawn towards discovering novel, cheaper, highly efficient, environmentally friendly and non-poisonous inhibitors. In recent years, vegetal inhibitors also called “eco-friendly or green inhibitors”, has revived more attention because they are ecologically and environmentally acceptable, renewable sources of materials, inexpensive, and readily available. Indeed, eco-friendly inhibitors can be used as purified substances [10–12], plant extract [13,14], and essential oil [15–17]. All of these green corrosion inhibitors have been considered to be efficient for metals in acidic media.

The object of this study is devoted to investigate the inhibition effect of the Artemisia Abrotanum Essential Oil, denoted hereafter (AAEO), not reported to our knowledge, on the mild steel corrosion inhibition in normal hydrochloric solution (1 M HCl). In this regard, the aerial parts of Artemisia Abrotanum collected from Tinghir (south of Morocco), was chosen for this investigation. The extraction of AAEO is realized by hydrodistillation utilizing a Clevenger-type apparatus. The chemical composition of AAEO has been established utilizing

gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry techniques (GC-MS). The present work describes a detailed investigation of the inhibition effect of AAEO on the corrosion behavior of mild steel surface in the corrosive environment (1 M HCl) at 303 K utilizing weight loss, electrochemical as well as Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques. The effect of temperature on the corrosion rate and the adsorption were also studied in detail.

## **V.2. MATERIALS AND METHODS**

### **V.2.1. Material and specimen's preparation**

The mild steel was used as a study material with the following weight percentage chemical composition: (0.21% C, 0.01% Al, 0.09% P, 0.38% Si, 0.05% S, 0.05% Mn and rest Fe) are used. For gravimetric measurements, corrosion inhibition study was performed using coupons measuring with a rectangle form  $3 \times 1 \times 0.05 \text{ cm}^3$  prepared from mild steel whereas coupons measuring of size  $6 \times 1 \times 0.05 \text{ cm}^3$  with  $1 \text{ cm}^2$  exposed surface were utilized as Working Electrode (WE) for electrochemical measurements. The mild steel specimens were grinding progressively with emerge paper SiC, from 60 to 2000 grade. Then, the samples were cleaned by washing with bidistilled water, defatted by absolute ethanol and dehydrated with acetone at 303 K before being immersed into the corrosive media so that all samples were in similar conditions.

### **V.2.2. Inhibitor**

The aerial parts dry of Artemisia Abrotanum were altogether washed with bidistilled water, split into small portions, then extracted utilizing a Clevenger-type apparatus as indicated in the European pharmacopeia [18]. AAEO yield was expressed in mL/ 100 g of dried vegetal material. The yield of the essential oil was approx. 1.16%.

About 2  $\mu\text{L}$  of the essential oil with n-hexane was analyzed to Gas Chromatography - Mass Spectrometry (type QP2010 Shimadzu®) analysis by Trace gas chromatography /Polaris Q (Gas Chromatography - Mass Spectrometry, Thermo-Electron®). The column of gas chromatographic used the helium as mobile phase, it is a 95% dimethyl-polysiloxane and 5% phenyl with a length of 30 m, a layer thickness of 0.25  $\mu\text{m}$ , and an interior diameter of 0.24  $\mu\text{m}$ .

### **V.2.3. Medium**

The corrosive solution, 1 M HCl was obtained by dilution of an analytical chemical reagent grade 37% HCl (Merck®) with doubly distilled water.

The concentration ranges of AAEO used was 0.5 to 2 g L<sup>-1</sup>.

#### **V.2.4. Gravimetric method**

The gravimetric experiments were realized in a double-walled glass cell containing 50 mL of the corrosive solution with and without diverse concentrations of the essential oil. The double-walled glass cell was conserved in an air thermostat maintained at 303 K. The apparent surface area of coupons used was of 6.4 cm<sup>2</sup> and the immersion time was 6 h. The gravimetric results of each coupon were determined before and after experiments in the inhibited and uninhibited medium using an analytical balance (exactness 10<sup>-4</sup> g). Every value is the means of triplicate tests. The inhibition efficiency ( $\eta_{WL}\%$ ) for the gravimetric method is studied using corrosion rates ( $W_{corr}$ ) according to the following Equation 1:

$$\eta_{WL}\% = \left( \frac{W_0 - W_{inh}}{W_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

where  $W_0$  and  $W_{inh}$  are the corrosion rates of a sample in the absence and presence of AAEO.

#### **V.2.5. Morphological investigation**

Morphology of the metallic surface after its exposure to the corrosive solution (1 M HCl) with and without 2 g L<sup>-1</sup> of AAEO for 24 h was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) technique. The SEM micrographs were taken using a FEI Quanta<sup>®</sup> 200 instrument.

#### **V.2.6. Electrochemical techniques**

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements and the Potentiodynamic Polarization (PP) study, were utilized using a Bio-Logic<sup>®</sup> potentiostat piloted by EC-Lab<sup>®</sup> software. All electrochemical tests were realized in a conventional three electrodes electrochemical cell at 303 K with a coupon of metal utilized as WE, a Saturated Calomel Electrode (SCE) was used as the reference electrode and a platinum electrode as the auxiliary electrode. Moreover, the WE was of the same nature as that used for gravimetric measurements. However, WE was vertically immersed in the studied solution and after starting an Open Circuit Potential (OCP) for a period of 0.5 hour to achieve stable corrosion potential ( $E_{corr}$ ) value, then the electrochemical measurements were performed.

PP curves were carried out from -900 mV<sub>SCE</sub> to -100 mV<sub>SCE</sub> with respect to  $E_{ocp}$  at a scan rate of 1 mV/s. The calculated anodic Tafel lines ( $\beta_a$ ) and the linear Tafel segments of the experimental cathodic curves ( $\beta_c$ ) were extrapolated to the point of intersection to obtain

$E_{corr}$  and corrosion current density ( $i_{corr}$ ) [10]. The inhibiting efficiency ( $\eta_{Tafel}$  %) value for the Tafel method is calculated as according to Equation 2:

$$\eta_{Tafel} \% = \left( 1 - \frac{i_{corr/inh}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (2)$$

where  $i_{corr}$  represent the corrosion current density values without AAEO and  $i_{corr/inh}$  is the corrosion current density values with AAEO.  $i_{corr/inh}$  and  $i_{corr}$  have been determined by only the cathodic polarization curve  $\beta_c$  at points 200 mV more negative than  $E_{corr}$  [19].

The Linear Polarization Resistance (LPR) was done by recording WE at different inhibitor concentrations from  $-15$  to  $+15$  mV<sub>SCE</sub> around corrosion potential by 1 mV/s scan rate. The  $R_p$  values can be measured by calculating the slope of the linear part of current-potential plots (Stern & Geary) [20] according to the following Equation 3:

$$R_p = S \times \left( \frac{dE}{di} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (3)$$

where  $dE$  is the difference in applied potential,  $S$  is the surface area of mild steel, and  $di$  is the difference in the current density. However, the protection efficiency ( $\eta_{S\&G}$  %) for LPR technique is calculated by  $R_p$  using the relationship 4:

$$\eta_{S\&G} \% = \left( 1 - \frac{R_p}{R_{p/inh}} \right) \times 100 \quad (4)$$

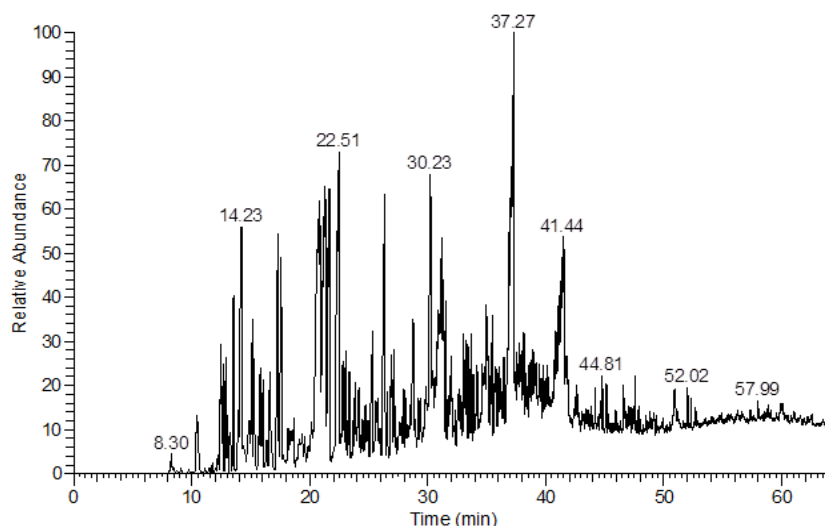
where  $R_{p/inh}$  is the polarisation resistance values in the presence of essential oil, and  $R_p$  is the polarisation resistance values in the absence of essential oil.

EIS measurements were realized utilizing a transfer function analyzer (Bio-Logic<sup>®</sup> potentiostat), by a minor amplitude ac. signals of 10 mV rms, over a frequency spectrum from 100,000 Hz to 0.01 Hz at 303 K on air atmosphere with ten points per decade. However, a laptop controlled the measurements conducted at rest potentials after 0.5 h of immersion at  $E_{corr}$ . The impedance plots were given in the Bode and Nyquist representations. Furthermore, EIS data were analyzed and fitted with ZView<sup>®</sup> 2.80 software.

### V.3. RESULTS AND DISCUSSION

#### V.3.1. Essential oil composition

In the present study, 30 volatile organic components from AAEO were identified through GC-MS analysis (Figure V.1.).



**Figure V.1.:** Gas chromatography and gas chromatography - mass spectrometry AAEO spectre.

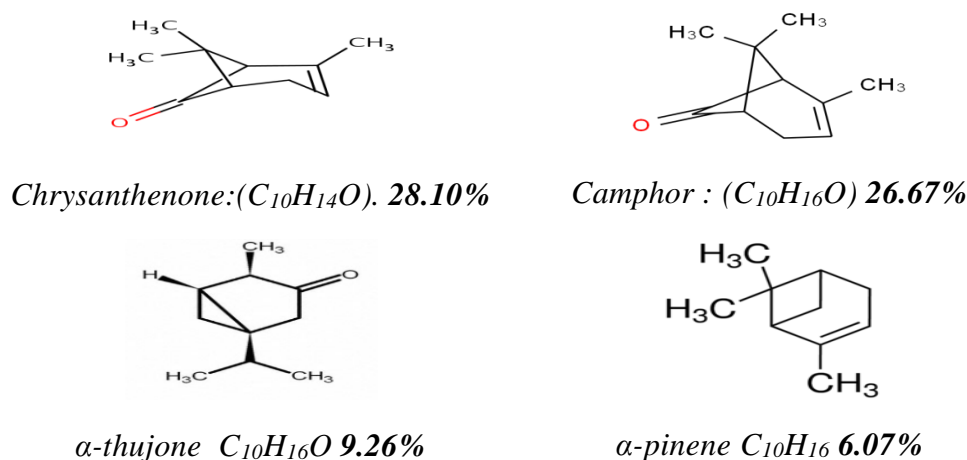
Characteristics of the identified components such as their chemical name and percentage among the total compounds of AAEO are presented in Table V.1.

**Table V.1.:** Composition of AAEO.

Constituent	%	Constituent	%
Chrysanthenone	28.10	Thujyl neo-3-acetate	0.57
Camphor	26.67	Trans myrtanol	0.56
$\alpha$ -thujone	9.26	$\alpha$ -terpin-7-al	0.46
$\alpha$ -pinene	6.07	$\alpha$ -thujene	0.45
$\beta$ -thujone	5.60	$\alpha$ -acetate terpinyl	0.42
$\beta$ -elemene	3.86	Trans piperitol	0.40
Trans- $\beta$ -terpineol	3.17	D-germacrene-4-ol	0.37
Germacrene	3.15	Myrcene	0.31
Trans- $\beta$ -dihydroterpineol	1.80	$\alpha$ -terpinene	0.25
$\alpha$ -munrolene	1.41	$\alpha$ -caryophyllene	0.25
Terpin-4-ol	1.39	$\alpha$ -terpineol	0.24
Limonene	1.17	$\gamma$ -terpinene	0.21
Davanone	1.13	Camphene	0.16
$\beta$ -pinene	1.09	Cis- $\beta$ -dihydroterpineol	0.15
Neo-iso-acetate isopulegol	0.61	Tricyclene	0.14



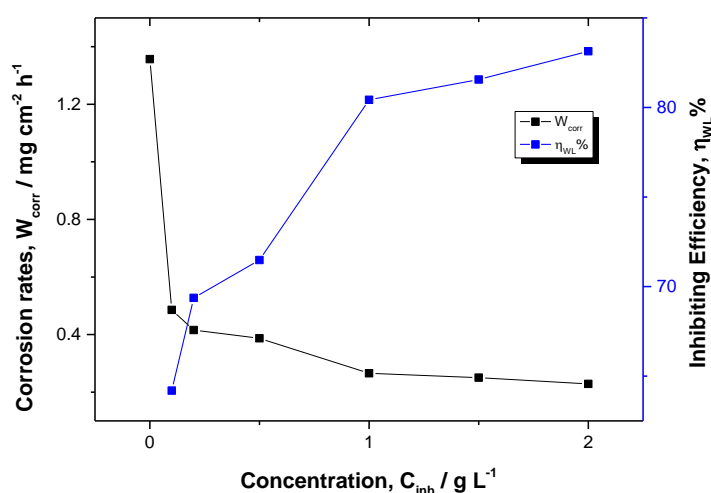
It is clear from Table V.1. that among the total compounds, *Chrysanthenone* is the major compound identified in the essential oil (28.10%). Figure V.2. presents the chemical structures of the major abundant compounds in the essential oil.



**Figure V.2.:** Chemical structures of the major compounds of AAEO.

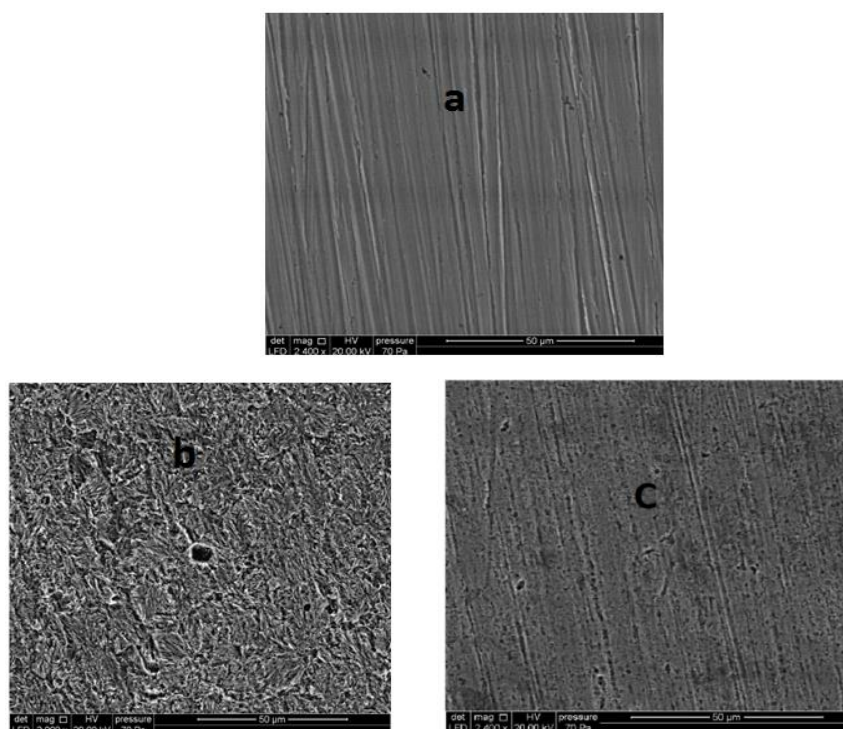
### V.3.2. Gravimetric and SEM study

The gravimetric monitoring by  $W_{corr}$  and  $\eta_{WL}\%$  is advantageous because of the simplicity of the method and it does not require an expensive equipment. Indeed, the weight loss experiments have been utilized by many researchers [5,10]. The values of  $W_{corr}$  and  $\eta_{WL}\%$  have given by the gravimetric method using Equation 1 at different concentrations of AAEO and after six hours of immersion in corrosive solution (1 M HCl) at 303 K are shown in Figure V.3.



**Figure V.3.:** Relationship between corrosion rate  $W_{corr}$  and inhibiting efficiency  $\eta_{WL}\%$  of electrode exposed for 6 h in 1 M HCl at different concentrations of AAEO and at 303 K

It is evident from Figure V.3. that,  $W_{corr}$  decreases sharply with the rise in AAEO concentration, whereas the values of  $\eta_{WL}\%$  ameliorating with increasing AAEO and the maximum value reaches 83.14 %. These results designate that AAEO may successfully protect metal from dissolving in the aggressive media and the essential oil is an effective corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution. Besides, the effect of essential oil may be ascribed to the adsorption of essential oil compounds onto the metal surface [21]. Indeed, elements as oxygen with a free pair of electrons as well as the  $\pi$ -electrons in the major compounds of AAEO (Figure V.2.) might support electron contribution to the vacant d-orbital of iron atoms, and so, the adsorption of the essential oil is favoured [22]. The adsorption of the essential oil compounds on the liberated sites or new sites produced by corrosion kinetics of metal results in the creation of the protective film on the metal surface, which isolates metal surface from the aggressive solution [23]. Additionally, a covering phenomenon might likewise occur between AAEO molecules and corrosion products, which can obstruct the diffusion processes of the corrosive substances from the surface of mild steel to the bulk [24]. However, it is difficult to identify a particular component of AAEO responsible for the observed inhibition of the inhibitor but the adsorption can be a result of a synergistic effect of all molecules. The combined effect of all compounds of AAEO contributes to this effective protection of the corrosion of metal surface in aggressive solution (1 M HCl) [25]. The high-resolution SEM images (50  $\mu\text{m}$ ) of a metal surface in 1 M HCl solution with and without 2 g L<sup>-1</sup> of AAEO after 24 h of immersion are given in Figure V.4.

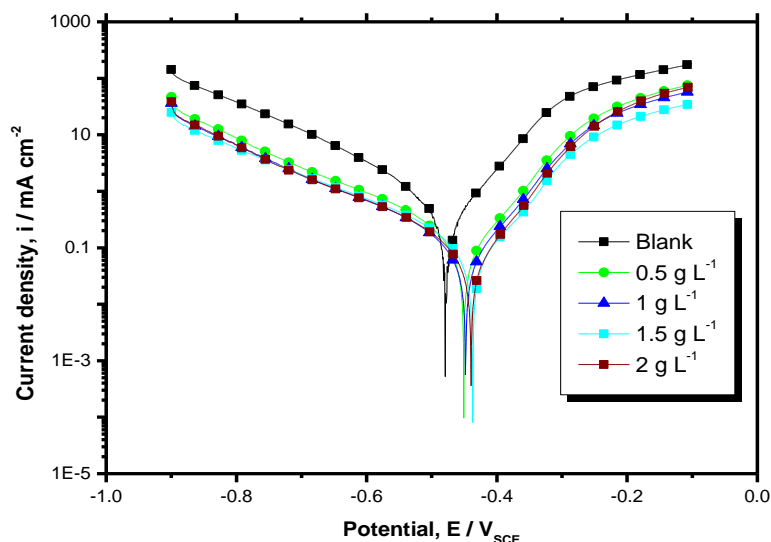


**Figure V.4.:** SEM images of the electrode surface: (a) electrode surface non - treated (after being polished only), (b) electrode surface for 24 h immersion in 1 M HCl and (c) electrode surface for 24 h immersion in 1 M HCl + 2 g L<sup>-1</sup> of AAEO.

The surface morphology given in Figure V.4a. shows the SEM micrograph for the non-treated specimen of the metal surface. This micrograph is recorded for the comparison with those obtained in uninhibited and inhibited media. Moreover, we have observed mechanical damage probably produced by abrading scratches on the electrode surface. Indeed, as it appears in Figure V.4b., the metal surface is extremely damaged, due to the electrode dissolution in 1 M HCl. Therefore, the surface of the metal is greatly porous. However, the morphology of metal surface is considerably changed with addition of essential oil into the aggressive medium [26]. As shown in Figure V.4c., the dissolution rate of metal surface significantly reduced, in the presence 2 g L<sup>-1</sup> of AAEO, and a relatively smoother and less corroded attack are shown up by the presence of a protective film on the electrode surface [27]. The best protection is seen (Figure V.4c.) when compared to that observed in Figure V.4b. So that, the electrode surface is protected counter the attack of the aggressive environment by this adsorption film and  $W_{corr}$  is considerably reduced, in the presence of AAEO. Thus, these results could support higher inhibition efficiency of AAEO [28].

### V.3.3. Potentiodynamic polarization study

PP measurements have been utilized in order to obtain more information about the kinetics of the anodic and cathodic reactions. The influence of essential oil concentration on the anodic and cathodic polarization behaviour of working electrode in a normal hydrochloric solution at various amounts of corrosion inhibitor has been investigated by PP measurements and the registered Tafel plots are given in Figure V.5. As a matter of fact, the anodic curves represent the iron dissolution reaction whereas the cathodic curves represent the hydrogen evolution reaction [29]. As it can be seen from Figure V.5., the addition of AAEO reduces the cathodic and anodic current density in the concentration range from 0.5 to 2 g L<sup>-1</sup> and consequently hinders the acid attack of electrode in the aggressive medium [30]. The reduction in  $i_{corr}$ , pronounces more and more with the increasing AAEO concentration [31]. However,  $E_{corr}$  of mild steel nearly remains constant at the studied concentration range. There is a slight shift towards more positive potentials at higher concentrations with respect to the corrosion potential detected in the blank.



**Figure V. 5.:** PP curves of mild steel in the corrosive solution (1M HCl) containing various concentrations of AAEO.

On one hand, the cathodic Tafel curves offering rise to parallel lines designate that the addition of essential oil doesn't change the mechanism of the hydrogen evolution reaction and the reduction of H<sup>+</sup> ions, at the metal sites, takes place principally by a charge transfer mechanism [32]. On the opposite, the anodic polarization curves don't display a considerable Tafel curve, maybe because of the existence of the impurities or corrosion products to form a

non-passive film on the electrode surface. The presence of such impurities and the deposition of corrosion products do not allow a well-defined experimental anodic Tafel curves [33]. Therefore, the cathodic polarization curves are favored to evaluate  $i_{corr}$  utilizing the Tafel extrapolation method. It can be remarked from Figure V.5. that the sharp of the PP curves in presence of inhibitor are not considerably different from that in absence of inhibitor. This implies that AAEO doesn't modify the electrochemical reactions responsible for corrosion.

**Table V.2.:** Electrochemical data evaluated from Tafel and LPR methods for metal in 1 M HCl with and without AAEO at 303 K.

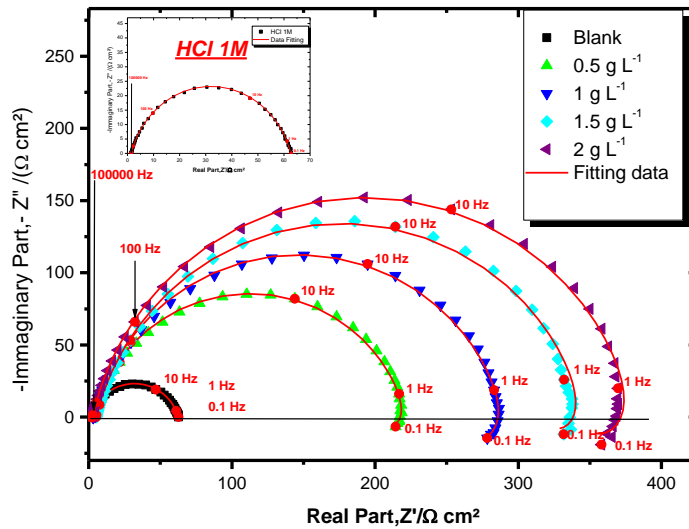
AAEO concentration / g L <sup>-1</sup>	Tafel data			LPR data		
	$E_{corr}$ mV/SCE	$i_{corr}$ $\mu$ A cm <sup>2</sup>	$-\beta_c$ mV dec <sup>-1</sup>	$\eta_{Tafel}$ %	$R_p$ $\Omega$ .cm <sup>2</sup>	$\eta_{S\&G}$ %
Blank	-479.51	623.73	168.5	-	59.4	-
0.5	-451.12	182.38	210.5	70.75	226	73.71
1	-448.08	126.47	207.1	79.72	307	80.65
1.5	-436.95	122.17	211.6	80.41	311	80.90
2	-439.67	111.68	206.2	82.09	344	82.73

As can be seen from Table V.2.  $E_{corr}$  is displaced to less positive potential while  $i_{corr}$  is displaced to the lower current density region. It has been reported in the literature that inhibitor can be classified as an anodic or cathodic type when the displacement in  $E_{corr}$  is superior to 85 mV<sub>SCE</sub> with reference to the uninhibited solution, otherwise inhibitor is considered as a mixed type. From Table V.2. maximum displacement in  $E_{corr}$  value is around 43 mV<sub>SCE</sub> and the cathodic Tafel slopes  $\beta_c$  values show a slight change with the addition of AAEO. The small variation of  $\beta_c$ , and the parallel cathodic Tafel lines are shown in Figure V.5. suggest that the hydrogen evolution reaction is under activation control. These results indicate that essential oil acts as corrosion inhibitor retarding the cathodic and anodic reactions and blocking the active sites by getting adsorbed on the metal surface [34]. That's way, the surface area of mild steel accessible for H<sup>+</sup> ions is reduced while the actual reaction mechanism remains unaffected [9]. For that reason, the addition of essential oil reduces the anodic dissolution and also retards the cathodic hydrogen evolution reaction, designating that AAEO exhibit anodic and cathodic inhibition effects [35]. Consequently, AAEO can be classified as mixed type inhibitor with anodic predominance effect [36]. Besides,  $\eta_{Tafel}$  values increased with increase in AAEO concentration to reach 82.09% at only 2 g L<sup>-1</sup> and it is in agreement with  $\eta_{WL}$  given by gravimetric measurements.

The LPR experiments are used to ignore the effect of the electrode surface changes which can happen during PP at higher over-potentials in the potentiodynamic study [37]. The inhibition efficiency  $\eta_{S\&G}$  % of AAEO on the electrode in the aggressive medium (1 M HCl) is also studied using LPR technique. It is clear from Table V.2., that  $R_p$  considerably increases with rise of AAEO concentration, and reaches  $344 \Omega \text{ cm}^2$  in presence of  $2 \text{ g L}^{-1}$  of inhibitor, while it is only  $59.4 \Omega \text{ cm}^2$  for the blank solution. Besides, the increase in  $R_p$  values, suggests the development of adsorption phenomenon of AAEO compounds on the metal surface and blocking the surface against the corrosive attack more efficiently [38]. Moreover, the agreement between  $\eta_{S\&G}$  and  $\eta_{Tafel}$  are pretty good.

### V.3.4. EIS study

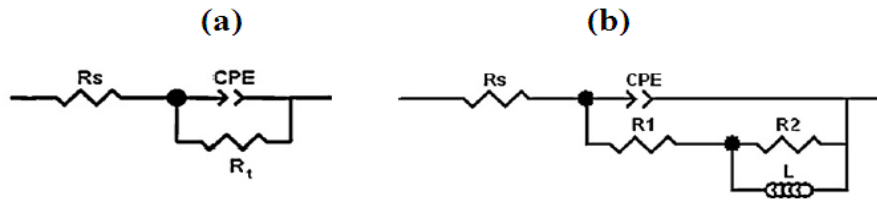
For obtained more information concerning the kinetics of mild steel corrosion process and simultaneously the surface properties of the studied systems, EIS measurements are used. Figure V.6. shows the obtained Nyquist diagrams of metal in aggressive solution (1 M HCl) in the presence and absence of various concentrations of essential oil.



**Figure V.6.:** Complex plane impedance diagrams (Nyquist) of a mild steel in 1 M HCl containing different concentrations of AAEO.

It is clearly apparent in Figure V.6. that EIS response of metal electrode in corrosive solution is considerably modified after the addition of AAEO concentrations. Moreover, the EIS spectra in presence of inhibitor increase with an increase in AAEO concentration, which indicates the amelioration in protection effect on metal corrosion surface. Indeed, the EIS spectra in the Nyquist diagrams illustrate one depressed capacitive loop at high frequency (HF)

range followed by one small inductive loop at low frequency (LF) range. Similar behavior is shown in the literature [30,39]. At this point, the depressed capacitive loop is associated to charge transfer resistance in corrosion process and time constant of the electric double film [40]. So that, the depressed form of the capacitive loop reflects the surface inhomogeneity of interfacial origin. On the other hand, the small inductive  $R_2$ - $L$  loop can be related to the relaxation of adsorbed species like  $H^+_{ads}$  and  $Cl^-_{ads}$  on mild steel surface [35]. Indeed, it perhaps associated to the re-dissolution of the passivated surface at LF. Furthermore, for EIS spectra two equivalent circuit models are utilized to fit the experimental results (Figure V.7.). In this equivalent circuit models  $R_s$  is the solution resistance, CPE is the constant phase element,  $R_1$  is the charge transfer resistance,  $R_p = R_1 - R_2$  corresponds to the polarization resistance. Besides, resistance  $R_2$  and inductivity  $L$  might be associated with a slow LF process [41]. Moreover, CPE is utilized to elucidate the depression of the capacitance semicircle, which corresponds to surface inhomogeneity resulting from electrode surface roughness, dislocations, impurities formation of a porous film, adsorption of inhibitors [35].



**Figure V.7.:** The equivalent circuits utilized for the fitted EIS spectra.

For characterization of depressed semicircles, a CPE is utilized according to the following Equation 5:

$$Z_{CPE} = Q^{-n} \times (j \times \omega)^{-n} \quad (5)$$

where  $Q$  is proportionality coefficient of CPE ( $\mu F s^{n-1} cm^{-2}$ ),  $j$  is an imaginary number with  $j^2 = -1$ ,  $\omega$  is the angular frequency in  $rad s^{-1}$ .  $\omega_{max} = 2 \times \pi \times f_{max}$ , where  $f_{max}$  is the frequency at which the imaginary part of the impedance is maximal ( $-Z''_{im,max}$ ) and  $n$  represents the deviation from the perfect behavior ( $0 \leq n \leq 1$ ).

The double layer capacitance ( $C_{dl}$ ) can be mathematically calculated utilizing the Equation 6 [40]:

$$C_{dl} = \frac{Q \times \omega^{n-1}}{\sin\left(n \times \frac{\pi}{2}\right)} \quad (6)$$

The relaxation time constant ( $\tau$ ) can be calculated according the following Equation 7:

$$\tau = C_{dl} \times R_{ct} \quad (7)$$

**Chapitre V: Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by Artemisia Abrotanum essential oil as an eco-friendly inhibitor**

The EIS parameters and the quality of fitting  $\chi^2$ , are presented in Table V.3.

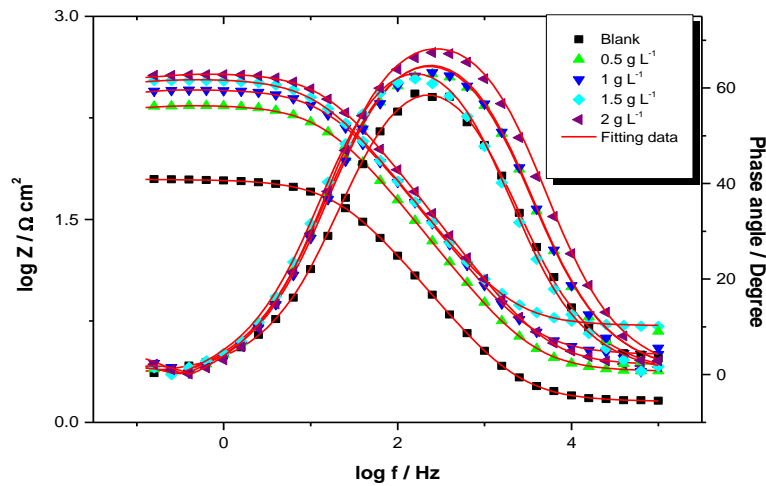
**Table V.3.:** EIS parameters of electrode in corrosive solution (1 M HCl) containing different concentrations of AAEO at 303 K.

$C_{inh}$	$R_s$	$R_1$	$R_2$	$R_p$	$C_{dl}$	$\tau$	$10^4 Q$	$n$	$L$	$-\varphi$	$\alpha$	$\chi^2$	$\eta_{EIS}$
$g L^{-1}$	$\Omega cm^2$	$\Omega cm^2$	$\Omega cm^2$	$\Omega cm^2$	$\mu F cm^{-2}$	$ms$	$\mu F s^{n-1} cm^{-2}$		$H cm^{-2}$				%
Blank	1.42	61.15	-	61.15	113.1	0.0069	2.673	0.827	-	0.622	58.12	0.0017	-
0.5	2.37	201.3	19.06	182.24	46.63	0.0102	0.971	0.840	21.62	0.692	62.90	0.0058	69.62
1	3.15	246.4	41.5	204.9	34.50	0.0100	0.692	0.844	38.31	0.693	63.24	0.0031	75.18
1.5	5.16	314.4	28.43	285.97	34.17	0.0116	0.690	0.845	57.29	0.704	61.92	0.0011	80.55
2	2.64	342.4	38.01	304.39	26.49	0.0100	0.514	0.859	86.23	0.731	67.42	0.0021	82.14

Examination of data collected in Table V.3. indicates that in the whole concentration range,  $R_{ct}$  increase with AAEO concentration. This effect is correlated with the simultaneous diminution of  $C_{dl}$ . Moreover, the value of  $Q$  differs in a regular manner with AAEO concentration. However, the differences in  $Q$  and  $R_{ct}$  may be associated to the gradual displacement of  $H_2O$  molecules by essential oil compounds on the mild steel surface, that's why conduct to reduction in the number of active sites essential for the corrosion reaction [42].

Moreover, the increase of  $n$  value after addition AAEO in aggressive solution (0.840-0.859) when compared to that achieved in the blank (0.827) can be explicated by some reduction of the initial surface inhomogeneity. However, the value of  $\tau$  observed in the blank equal to 0.0069 s. After addition of inhibitor in 1M HCl results in an increase in  $\tau$  value ( $\tau=0.0116$  s) which remains approximately unchanging. After increasing of essential oil,  $\tau$  becomes considerably higher which means slow adsorption process. Besides, the obtained  $\chi^2$  values (0.0017-0.0058) in Table V.3. indicates a good fitting to the proposed circuits models.





**Figure V.8.:** Bode plots for electrode in aggressive solution (1M HCl) containing various concentrations of AAEO at 303 K.

Figure V.8. exemplifies the corresponding Bode impedance magnitude and the phase angle plots. It is clear from the phase angle plots that the single narrow peaks designate a single  $\tau$  for the corrosion process at the mild steel/solution interface in both cases. The increase in the peak altitudes corresponds to an additional capacitive response to the mild steel/solution interface because of the presence of essential oil compounds at the interface [10]. On the one hand, the EIS at HF limits ( $f= 10^4$  Hz) associated to the ohmic resistance of the adsorbed film and  $R_s$ . Moreover, at HF the phase angle ( $\alpha$ ) decreases rapidly to  $0^\circ$  and the Bode impedance magnitude ( $\log |Z|$ ) values tend to come near to zero. It corresponds to the solution resistance. On the other hand, at the middle frequency, a linear relation between  $\log |Z|$  against  $\log f$  with a slope of Bode impedance magnitude plots ( $\phi$ ) close to -1 and  $\alpha$  approaching to  $-62^\circ$  can be remarked (Table V.3.). A true capacitive behavior is rarely obtained ( $\alpha =90^\circ$  and  $\phi =-1$ ). It is apparent from Figure V.8. at a middle frequency, that  $\phi$  diverge from -1 and the maximum of  $\alpha$  diverges from  $90^\circ$ . These different results are related to the deviation from the true capacitive behavior. Moreover, it can be associated with the rising of the standard rate constant of the protective film dissolution [43,44]. Similarly, the regular approach of  $\alpha$  and  $\phi$  to the true capacitive values after the addition of essential oil may be associated with decreasing the rate of a dissolution of mild steel.

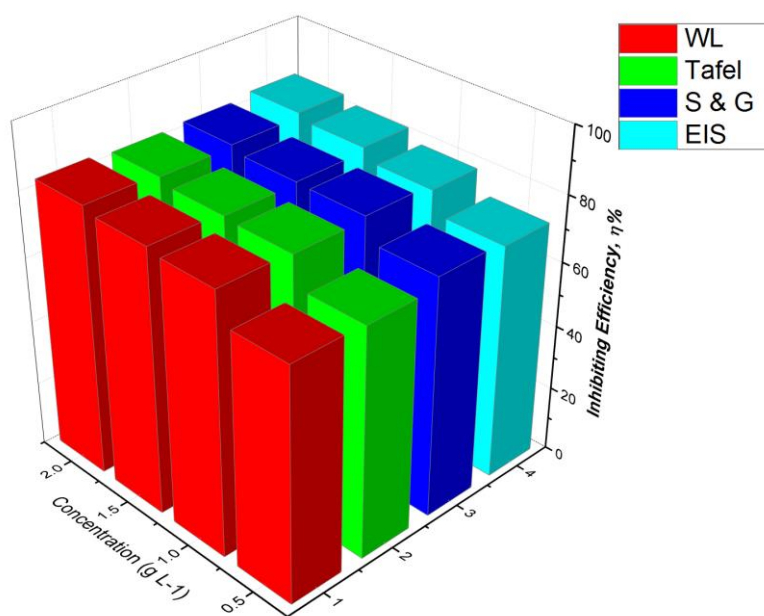
The inhibition efficiency  $\eta_{EIS} \%$  is determined by Equation 8:

$$\eta_{EIS} \% = \left( \frac{R_{ct/inh} - R_{ct}}{R_{ct/inh}} \right) \times 100 \quad (8)$$

where  $R_{ct}$  is the charge-transfer resistance values for 1 M HCl and  $R_{ct/inh}$  is the charge-transfer resistance values at different concentrations of AAEO. The values of  $\eta_{EIS}$  % increase with increasing concentration of essential oil to reach 83.92% when essential oil concentration reaches 2 g L<sup>-1</sup>.

### V.3.5. Comparison of the overall results

Comparison of the protection efficiency  $\eta$  % values for the examined concentration of AAEO achieved by four various techniques, namely gravimetric, PP curves (Tafel and Stern & Geary extrapolations) and EIS techniques for mild steel in aggressive solution (1M HCl) are realized. Figure V.9. shows a histogram of all results which can identify the gaps when comparing the obtained  $\eta$ % values.



**Figure V.9.:** Comparison of  $\eta$  % for 1 M HCl solution with various concentrations of essential oil achieved by four various techniques at 303 K.

It is obvious from Figure V.9. that the protection efficiency  $\eta$  %, determined from all methods illustrates a similar tendency and  $\eta$  % is high at all concentrations study of essential oil. The greatest  $\eta$  % was detected in the case of 2 g L<sup>-1</sup> of AAEO concentration (cca 100%).

### V.3.6. Effect of temperature

It is clear that the temperature can change the interaction between the acid medium and the mild steel surface. Moreover, the effect of temperature on the protection efficiency of AAEO is also investigated by gravimetric experiments in the temperature range 303–353 K in aggressive solution (1 M HCl) at 2 hours of immersion time with and without essential oil.

**Table V.4.:** Weight- loss data of the metal corrosion in absence and presence of 2 g L<sup>-1</sup> of essential oil study at various temperatures after 2 h of immersion period.

Temperature / K	Corrosion rate $W_{corr}$ / mg h <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup>		$\eta_{WL}$ %
	Blank	AAEO	
303	1.3567	0.2287	83.14
313	2.3217	0.4435	80.89
323	4.8517	1.1576	76.14
333	9.9035	2.6357	73.38
343	13.8185	4.0764	70.50
353	26.3414	8.4345	67.98

Inspection of results presented in Table V.4. reveals that  $W_{corr}$  rise with rising temperature in absence and presence of essential oil. We likewise noted that  $E_{WL}$  % depends on the temperature. The diminutions of  $\eta_{WL}$ % with the increase of temperature from 303 to 353 K, can be interpreted in term of physisorption character of essential oil compounds on the mild steel surface. However, it is obvious that the gravimetric is circa 19 and 36 times greater, at 353 K when compared to 303 K, in the blank and protective media, respectively. Though, it is necessary to note that the presence of essential oil slows down the average  $W_{corr}$  at all the investigated temperatures, by 4 times by comparison to the blank solution. Moreover,  $E_{WL}$ % seems little sensitive to the effect of temperature.

For the calculating the activation parameters including  $E_a$ ,  $\Delta S^*$  and  $\Delta H^*$  for the corrosion reaction, the Arrhenius equation and its alternative Equation named the transition state equation was employed according to the following Equations 9 and 10:

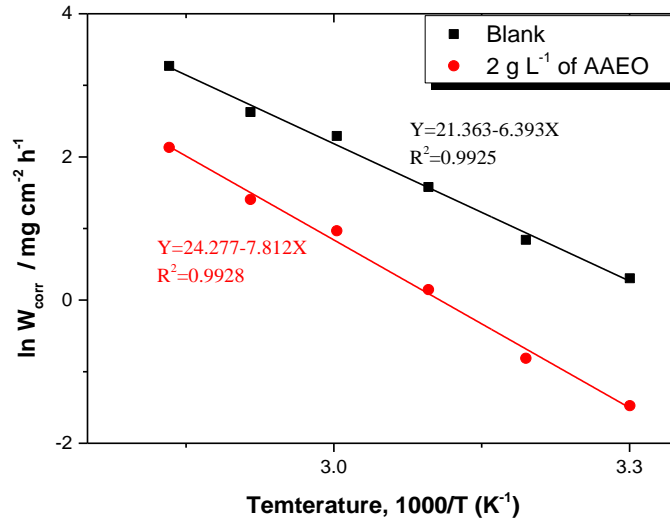
$$W_{corr} = P e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (9)$$

$$W_{corr} = \frac{RT}{Nh} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}} \quad (10)$$

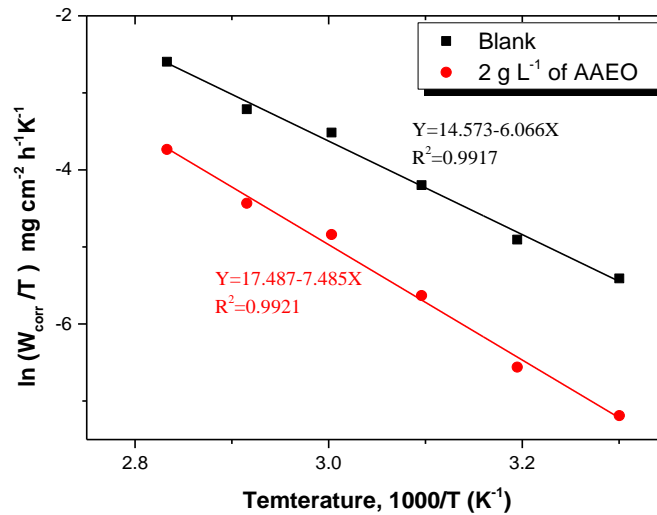
where  $E_a$  is the activation corrosion energy,  $P$  is a constant term,  $R$  is the universal gas constant,  $T$  the absolute temperature,  $h$  is the Plank's constant,  $N$  is the Avogadro's number.  $\Delta H^*$  and  $\Delta S^*$  the enthalpy and entropy of activation, respectively.

$E_a$ , calculated from the slopes of  $\ln W_{corr}$  against  $1/T$ , provides straight lines as exposed in Figure V.10. Moreover, Figure V.11 shows the plots of  $\ln (W_{corr}/T)$  against  $1/T$  of inhibitor at different concentrations of essential oil. Straight lines are acquired with a slope of  $(-\Delta H^*/R)$

and an intercept of  $\ln(R/(N \times h)) + \Delta H^*/R$  from which the values of  $\Delta H^*$  and  $\Delta S^*$  are determinate, respectively. The corresponding results of  $P$ ,  $E_a$ ,  $\Delta H^*$  and  $\Delta S^*$  are summarized in Table V.5.



**Figure V.10.:** Transition state plots of metal in aggressive solution (1 M HCl) in absence and presence 2 g L<sup>-1</sup> of AAEO.



**Figure V.11.:** Modified Arrhenius plots  $\ln(W_{corr}/T)$  vs.  $1/T$  in 1 M HCl in absence and presence 2 g L<sup>-1</sup> of AAEO.

**Table V.5.:** Activation parameters  $P$ ,  $E_a$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  for mild steel in aggressive solution 1 M HCl with and without 2 g L<sup>-1</sup> of AAEO.

	Blank	AAEO
Constant term, $P$ / mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	1897114719	34964531538
$E_a$ / kJ mol <sup>-1</sup>	53.15	64.95
$\Delta H^*$ / kJ mol <sup>-1</sup>	50.43	62.23
$\Delta S^*$ / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-76.37	-52.15

Figure V.10. shows that all the linear regressions coefficient ( $R^2$ ) are very close to unity. Popova [45] has mentioned that the diminution of the protection efficiency with increasing of temperature, which corresponds to a higher value of  $E_a$ , when compared to that in the blank, is considered as an indication of physisorption. From Table V.5., we remark that  $E_a$  changes slightly with AAEO. The higher value of  $E_a$  and  $P$  in essential oil presence when compared to that in the blank are explained with the processing of specific interaction between AAEO and the mild steel surface. On the other hand,  $\Delta H^*$  it is positively reflecting the endothermic reaction of metal corrosion process [25] and indicated that the dissolution of metal was slow in the presence of AAEO [46]. Consequently,  $\Delta S^*$  in with and without of essential oil was larger and negative. However, this result suggests that a diminution in disorder takes place, move pass from reactant to the activated complex [22].

### V.3.7. Adsorption isotherm

For more additional knowledge concerning the mechanism of adsorption of AAEO on the mild steel, the experimental data has been investigated with various adsorption isotherms [47]. However, the adsorption of AAEO compounds at the mild steel/aggressive solution (1 M HCl) interface involves of the substitution of  $H_2O$  molecules by essential oil compounds which can be expressed as (Equation 11) [2]:



where  $Com_{(sol)}$  is the essential oil compounds containing in the aggressive solution,  $Com_{(ads)}$  is AAEO compounds adsorbed on the mild steel surface, and  $x$  is the numeral of  $H_2O$  molecules displaced by AAEO compounds.

The experimental data were fitting to a some of the adsorption isotherms, i.e., Langmuir, El-Awady, Flory-Huggins, Temkin, Freundlich, and Frumkin. It is noted that the surface coverage ( $\theta$ ) values are obtained from gravimetric, potentiodynamic polarization methods

(Tafel, Stern & Geary), and EIS measurements at various concentrations of essential oil. according to the following Equation 12:

$$\theta = \frac{\eta\%}{100} \quad (12)$$

Indeed,  $\theta$  is associated to the essential oil concentration  $C_{inh}$  via the Equations [7,48–51]:

Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$	(13)
----------	--	------

El-Awady	$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = y \log K_{ads} + y \log C_{inh}$	(14)
----------	--	------

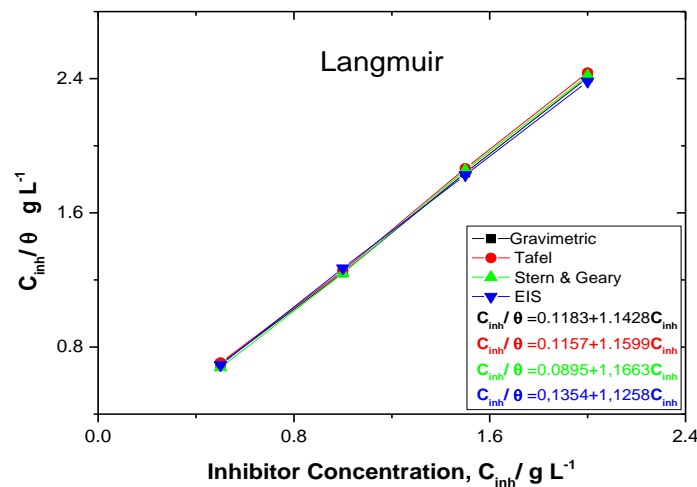
Flory-Huggins	$\log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = \log K_{ads} + x \log(1-\theta)$	(15)
---------------	---	------

Temkin	$\theta = -\frac{1}{2 \times a} \ln K_{ads} - \frac{1}{2 \times a} \ln C_{inh}$	(16)
--------	---	------

Freundlich	$\ln \theta = \ln K_{ads} + z \ln C_{inh}$	(17)
------------	--	------

Frumkin	$\ln C_{inh} \left(\frac{1-\theta}{\theta}\right) = -\ln K_{ads} + 2d\theta$	(18)
---------	--	------

where.  $x$  constitutes a measure of the value of adsorbed  $H_2O$  molecules replaced by a given AAEO molecules.  $1/y$  gives the number of  $H_2O$  molecules removed by 1 compound of essential oil.  $Z$  is the parameter describing the nature of mild steel/medium interface, where  $0 < z < 1$ . The parameters  $a$  and  $d$  represent the interactions factors among adsorbed molecules (these interaction parameters may be positive or negative:  $a$  or  $d < 0$  indicates repulsion force,  $a$  or  $d > 0$  shows the lateral attraction among adsorbed organic molecules.



**Figure V.12.:** Langmuir isotherm model of essential oil onto the mild steel at 303K obtained from four undertaken methods.

The experimental results and the fitting data are observed in Figure V.12. The best fitting is calculated with the value of  $R^2$  reaches to 0.999 and the fitted line gives a slope very close to unity, which suggests that the experimental results can be describe by Langmuir isotherm [27]. This isotherm postulates that the energy of adsorption is independent of  $\theta$  and there is no interactions among the adsorbed compounds contained in the essential oil. Moreover, Langmuir isotherm accepts that the mild steel surface contains a fixed number of adsorption sites, and each holds one adsorbed species [17]. It is essential to note that the investigation of the adsorption isotherm compartment, utilizing eco-friendly inhibitors, in terms of the standard Gibbs energy ( $\Delta_r G^0_{ads}$ ) value, is not accessible because the unknown compound of AAEO responsible of the inhibition process. Different researchers [1,9,38,50], in their investigations, on acid corrosion with eco-friendly inhibitors, noted similar limitation.

#### **V.4. CONCLUSION**

Chemical and electrochemical examination using AAEO as eco-friendly corrosion inhibitor concluded that:

1. The protection efficiency rise with the rising of AAEO concentration reaches to 83.92%, but diminutions with the rise of temperature.
2. SEM examination of the mild steel surface supported well the presence of protective adsorbed film.
3. The adsorbed film blocks the reduction of hydrogen ions and protects the mild steel against corrosion in 1M HCl.
4. Tafel polarization revealed that AAEO acts as a mixed type inhibitor.
5. Nyquist curves for AAEO concentrations contained a capacitive loop at HF follow up by a small inductive loop at LF and the best equivalent circuit was used for fitting the experimental data.
6. The protection efficiency obtained from different measurements such as gravimetric, Tafel, LPR and EIS are in good agreement and in similar trends.
7. The constant term and the apparent activation energy value considerably increased after addition of the essential oil, suggesting that AAEO undergoes physisorption mechanism on the metal surface.

## V.5. RÉFÉRENCES

- [1] P.B. Raja, A.K. Qureshi, A. Abdul Rahim, H. Osman, K. Awang, Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media, *Corros. Sci.* 69 (2013) 292–301. doi:10.1016/j.corsci.2012.11.042.
- [2] R. Solmaz, Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine, *Corros. Sci.* 79 (2014) 169–176. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.001.
- [3] R. Baboian, *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation Second Edition*, 2009. doi:10.1520/MNL20-2ND-EB.
- [4] E. Kowsari, S.Y. Arman, M.H. Shahini, H. Zandi, A. Ehsani, R. Naderi, A. Pourghasemi, Hanza, M. Mehdipour, In situ synthesis, electrochemical and quantum chemical analysis of an amino acid-derived ionic liquid inhibitor for corrosion protection of mild steel in 1M HCl solution, *Corros. Sci.* 112 (2016) 73–85. doi:10.1016/j.corsci.2016.07.015.
- [5] Z. Salarvand, M. Amirnasr, M. Talebian, K. Raeissi, S. Meghdadi, Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M HCl solution by trace amount of 2-phenyl-benzothiazole derivatives: Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies, Elsevier Ltd, 2016. doi:10.1016/j.corsci.2016.11.002.
- [6] R. Yildiz, An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions, *Corros. Sci.* 90 (2015) 544–553. doi:10.1016/j.corsci.2014.10.047.
- [7] G. Sığırcık, D. Yildirim, T. Tüken, Synthesis and inhibitory effect of N,N'-bis(1-phenylethanol)ethylenediamine against steel corrosion in HCl Media, *Corros. Sci.* (2017). doi:10.1016/j.corsci.2017.03.003.
- [8] R. Ayers, N. Hackerman, Corrosion inhibition in HCl using methyl pyridines, *J. Electrochem. Soc.* 1963**513–507 (1963) 110** .. doi:10.1149/1.2425802.
- [9] N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss, Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1294–1305. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.159.
- [10] P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352–363. doi:10.1016/j.corsci.2014.04.036.



- [11] H. Bentrach, Y. Rahali, A. Chala, Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium, *Corros. Sci.* 82 (2014) 426–431. doi:10.1016/j.corsci.2013.12.018.
- [12] M. V. Fiori-Bimbi, P.E. Alvarez, H. Vaca, C.A. Gervasi, Corrosion inhibition of mild steel in HCl solution by pectin, *Corros. Sci.* 92 (2015) 192–199. doi:10.1016/j.corsci.2014.12.002.
- [13] M.A. Quraishi, A. Singh, V. Kumar, D. Kumar, A. Kumar, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 114–122. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.02.066.
- [14] M.H. Hussin, A. Abdul, M. Nasir, M. Ibrahim, N. Brosse, The capability of ultrafiltrated alkaline and organosolv oil palm (*Elaeis guineensis*) fronds lignin as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl solution, *Measurement*. 78 (2016) 90–103. doi:10.1016/j.measurement.2015.10.007.
- [15] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Artemisia Mesatlantica essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 146–155. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.028.
- [16] B. Zerga, M. Sfaira, Z. Rais, M. Ebn Touhami, M. Taleb, B. Hammouti, B. Imelouane, A. Elbachiri, Lavender oil as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *Matériaux Tech.* 97 (2009) 297–305. doi:10.1051/mattech/2009045.
- [17] J. Halambek, K. Berković, J. Vorkapić-Furač, The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3978–3983. doi:10.1016/j.corsci.2010.08.012.
- [18] Council of Europe, *European Pharmacopoeia*, 5th Ed, Edqm, 2005.
- [19] E. McCafferty, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3202–3215. doi:10.1016/j.corsci.2005.05.046.
- [20] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Tourir, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, Inhibitive properties of 2,5-bis(n-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water, *Corros. Sci.* 80 (2014) 442–452. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.067.
- [21] Y. Tang, F. Zhang, S. Hu, Z. Cao, Z. Wu, W. Jing, Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies, *Corros. Sci.* 74 (2013) 271–282. doi:10.1016/j.corsci.2013.04.053.

- [22] M.A. Hegazy, A.M. Hasan, M.M. Emar, M.F. Bakr, A.H. Youssef, Evaluating four synthesized Schiff bases as corrosion inhibitors on the carbon steel in 1M hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 65 (2012) 67–76. doi:10.1016/j.corsci.2012.08.005.
- [23] K. Bouayad, Y.K. Rodi, E.H. El Ghadraoui, H. Elmsellem, Y. Ouzidan, B. El, E.M. Essassi, A. Chetouani, B. Hammouti, Corrosion Protection of Mild Steel in Hydrochloric Acid at 308 K using Benzimidazole Derivatives: Weight Loss, Adsorption and Quantum Chemical Studies, *Moroccan J. Chem.* 2 (2017) 285–296.
- [24] N.A. Negm, N.G. Kandile, E.A. Badr, M.A. Mohammed, Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCl, *Corros. Sci.* 65 (2012) 94–103. doi:10.1016/j.corsci.2012.08.002.
- [25] M.K. Bagga, R. Gadi, O.S. Yadav, R. Kumar, R. Chopra, G. Singh, Investigation of phytochemical components and corrosion inhibition property of *Ficus racemosa* stem extract on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4699–4707. doi:10.1016/j.jece.2016.10.022.
- [26] J. Halambek, K. Berkovic', J. Vorkapic'-Furac, The influence of *Lavandula angustifolia* L. oil on corrosion of Al-3Mg alloy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3978–3983. doi:10.1016/j.corsci.2010.08.012.
- [27] D. Jeroundi, S. Chakroune, H. Elmsellem, E.M. El Hadrami, A. BenTama, A. Elyoussfi, A. Dafali, C. Douez, B. Hafez, 2, 3-(2-alkylthio)-6,7-bis(2-alkylthio) TTF: a new and green synthetic anti-corrosive inhibitor for mild steel in 1.0 HCl, *J. Mater. Environ. Sci.* 9 (2018) 334–344.
- [28] N. Kicir, G. Tansu, M. Erbil, T. Tüken, Investigation of ammonium (2,4-dimethylphenyl)-dithiocarbamate as a new, effective corrosion inhibitor for mild steel, *Corros. Sci.* 105 (2016) 88–99. doi:10.1016/j.corsci.2016.01.006.
- [29] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, The effect of two oleo-gum resin exudate from *Ferula assa-foetida* and *Dorema ammoniacum* on mild steel corrosion in acidic media, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2489–2501. doi:10.1016/j.corsci.2011.04.005.
- [30] H. Zarrok, A. Zarrouk, B. Hammouti, R. Salghi, C. Jama, F. Bentiss, Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald - Weight loss, electrochemical and XPS studies, *Corros. Sci.* 64 (2012) 243–252. doi:10.1016/j.corsci.2012.07.018.
- [31] R. Solmaz, Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0.5M HCl solution, *Corros. Sci.* 81 (2014) 75–84. doi:10.1016/j.corsci.2013.12.006.

- [32] R. Solmaz, Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3321–3330. doi:10.1016/j.corsci.2010.06.001.
- [33] M.A. Amin, K.F. Khaled, Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series - Part I. Tafel polarisation, ICP-AES and EFM studies, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1762–1770. doi:10.1016/j.corsci.2009.12.033.
- [34] M.A. Benghalia, C. Fares, A. Khadraoui, M.H. Meliani, I.B. Obot, A. Sorrou, M. Dmytrakh, Z. Azari, Performance evaluation of a natural and synthetic compound as corrosion inhibitors of API 5L X52 steel in hydrochloric acid media, *Moroccan J. Chem.* 1 (2018) 51–61.
- [35] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corros. Sci.* 52 (2010) 933–942. doi:10.1016/j.corsci.2009.11.016.
- [36] M. Rbaa, M. Galai, M. El Faydy, Y. Lakhrissi, M. Ebntouhami, A. Zarrouk, B. Lakhrissi, Synthesis and characterization of new quinoxaline derivatives of 8-hydroxyquinoline as corrosion inhibitors for mild steel in 1.0 M HCl medium, *J. Mater. Environ. Sci.* 9 (2018) 172–188.
- [37] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013) 240–247. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.05.006.
- [38] S. Banerjee, V. Srivastava, M.M. Singh, Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, *Corros. Sci.* 59 (2012) 35–41. doi:10.1016/j.corsci.2012.02.009.
- [39] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 330–336. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.09.006.
- [40] K.F. Khaled, M.A. Amin, Corrosion monitoring of mild steel in sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives - Molecular dynamics, chemical and electrochemical studies, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1964–1975. doi:10.1016/j.corsci.2009.05.023.
- [41] M. Gojic, The effect of propargylic alcohol on the corrosion inhibition of low alloy CrMo steel in sulphuric acid, *Corros. Sci.* 43 (2001) 919–929. doi:10.1016/S0010-938X(00)00128-1.
- [42] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, A. Elfarouk, H. Vezin, The influence of some new 2,5-disubstituted 1,3,4-thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1

- M HCl solution: AC impedance study and theoretical approach, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6865–6872. doi:10.1016/j.electacta.2007.04.111.
- [43] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, 2005. doi:10.1002/0471716243.
- [44] H.H. Hassan, M.A. Amin, S. Gubbala, M.K. Sunkara, Participation of the dissolved O<sub>2</sub> in the passive layer formation on Zn surface in neutral media, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6929–6937. doi:10.1016/j.electacta.2007.05.013.
- [45] A. Popova, Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2144–2158. doi:10.1016/j.corsci.2006.10.020.
- [46] K.P.V. Kumar, M.S.N. Pillai, G.R. Thusnavis, Seed Extract of *Psidium guajava* as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium, *J. Mater. Sci. Technol.* 27 (2011) 1143–1149. doi:10.1016/S1005-0302(12)60010-3.
- [47] H. Chebli, A. Batah, A. Asdadi, M. Zaafrani, L. IdrissiHassani, S. Bounimi, B. Chebli, R. Salghi, Corrosion Inhibition of Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium by *Thymus leptobotrys* Essential Oils, *Appl. J. Environ. Eng. Sci.* 3 (2017) 131–143.
- [48] S.E. Nataraja, T. V. Venkatesha, K. Manjunatha, B. Poojary, M.K. Pavithra, H.C. Tandon, Inhibition of the corrosion of steel in hydrochloric acid solution by some organic molecules containing the methylthiophenyl moiety, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2651–2659. doi:10.1016/j.corsci.2011.05.004.
- [49] S. Dahiya, S. Lata, R. Kumar, O.S. Yadav, Comparative performance of Uroniums for controlling corrosion of steel with methodical mechanism of inhibition in acidic medium: Part1, *J. Mol. Liq.* 221 (2016) 124–132. doi:10.1016/j.molliq.2016.05.073.
- [50] A. Khadraoui, A. Khelifa, M. Hadjmeliani, R. Mehdaoui, K. Hachama, A. Tidu, Z. Azari, I.B. Obot, A. Zarrouk, Extraction, characterization and anti-corrosion activity of *Mentha pulegium* oil: Weight loss, electrochemical, thermodynamic and surface studies, *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 724–731. doi:10.1016/j.molliq.2016.02.005.
- [51] A.A. El-Awady, B.A. Abd-El-Nabey, S.G. Aziz, Kinetic-Thermodynamic and Adsorption Isotherms Analyses for the Inhibition of the Acid Corrosion of Steel by Cyclic and Open-Chain Amines, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2149–2154. doi:10.1149/1.2221193.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

Le présent travail de thèse s'inscrit dans le cadre des travaux de recherche du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, de Modélisation et d'Environnement (LIMME) dont l'un des objectifs est de valoriser les ressources naturelles d'origine végétale, à l'échelle du Maroc, dans une démarche de développement durable. Dans ce contexte, nous avons mené une étude de l'inhibition de la corrosion en se servant de trois huiles essentielles ; à savoir, l'huile essentielle de *Mentha piperita*, *Thymus sahraouian* et *Armoise abrotanum* utilisées sur des substrats d'aciers doux dans le milieu corrosif HCl 1 M.

De par leurs coûts modérés, biodégradables et respectueux de l'environnement, ces huiles essentielles constituent des candidats potentiels à la protection contre la corrosion. L'obtention de ces trois huiles essentielles a été accomplie par hydrodistillation à l'aide d'un dispositif de type Clevenger. Les huiles essentielles se présentent sous forme de mélanges complexes. Ainsi, une stratégie est traditionnellement utilisée afin de réaliser l'étape cruciale de détermination de la composition chimique de ces mélanges complexes naturels. Elle repose sur l'association « individualisation-identification » et utilise le couplage « en ligne » d'une technique chromatographique (chromatographie en phase gazeuse), permettant l'individualisation des constituants, et d'une technique spectroscopique d'identification (spectrométrie de masse).

Par ailleurs, l'évaluation du taux d'inhibition de la corrosion d'un acier doux dans un milieu chlorhydrique molaire puise d'une démarche conventionnelle basée sur l'étude conjointe des effets de la concentration et de la température. La présente étude a été réalisée par le biais d'un couplage de la méthode gravimétrique et des techniques électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) fondées sur le principe d'un montage à trois électrodes. Il importe de souligner que nous avons exploré, dans le cadre du traitement des courbes  $i-E$ , la panoplie des méthodes offertes par les fenêtres de potentiels explorées théoriquement. Il s'agit en fait, des méthodes de Stern, Tafel et Stern & Geary. Quant aux spectres d'impédance électrochimique, le tracé des diagrammes a été envisagé dans les deux représentations de Nyquist et celle de Bode. En outre, l'interface acier doux/solution électrolytique a fait objet de modélisation par des circuits électriques équivalents bien appropriés et d'une assez bonne simulation des paramètres électrochimiques de l'interface. Enfin, les morphologies de surface sont effectuées par le microscope électronique à balayage (MEB) pour l'examen des micrographies de la surface des aciers doux après 24 heures d'immersion dans le milieu corrosif en absence et en présence des huiles essentielles.

L'examen des courbes de polarisation révèle une diminution conjointe des densités de courants anodiques et cathodiques en fonction de la concentration ajoutée. Ce résultat atteste

que l'ajout des huiles essentielles retarde à la fois la réaction de dégagement d'hydrogène et réduit également la dissolution métallique. Cependant, les valeurs du potentiel de corrosion connaissent un anoblissement par rapport au potentiel de corrosion du blanc. Par conséquent, nous avons conclu que ces trois huiles essentielles agissent principalement comme des inhibiteurs mixtes avec une action prédominante anodique. La confrontation des trois méthodes de Stern, de Tafel et de Sten & Geary issues de la même technique stationnaire de tracé des courbes de polarisation plaide en faveur d'une assez bonne concordance. En outre, l'ajout des inhibiteurs, au milieu agressif, conduit à une augmentation des résistances de polarisation au fur et à mesure que la concentration en l'huile essentielle augmente. Les résultats portant sur l'influence de la concentration montrent respectivement, qu'un maximum d'efficacité est obtenu à des concentrations de  $0.7 \text{ g L}^{-1}$ ,  $2 \text{ g L}^{-1}$  et  $2 \text{ g L}^{-1}$  pour *Mentha piperita*, *Thymus sahraouian* et *Armoise abrotanum*, dans le milieu corrosif HCl 1 M.

Les diagrammes d'impédance électrochimiques, dans la représentation de Nyquist, pour les trois huiles essentielles, se présentent sous la forme d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative du processus de transfert de charges à l'interface métal/solution sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations testées. En revanche, pour l'huile essentielle l'*Armoise abrotanum*, les spectres d'impédance sont caractérisés par deux boucles ; soient une boucle capacitive aux hautes fréquences et une autre boucle inductive aux basses fréquences. L'amplitude des diagrammes est amplement affectée par la variation de la concentration ajoutée. En effet, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration, témoignant de l'amélioration de la résistance de transfert de charges jusqu'à la concentration optimale, accompagnée d'une diminution de la capacité de la double couche. Ces deux évolutions classiques représentent le gage d'une adsorption des huiles essentielles à la surface de l'acier doux. En outre, les diagrammes d'impédance ont fait l'objet d'une modélisation par des circuits électriques équivalents appropriés susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal/électrolyte.

Par ailleurs, les diagrammes d'impédance, dans la représentation de Bode, pour les trois huiles essentielles, confirment que les modules de l'impédance accroissent en fonction de la concentration pour les inhibiteurs utilisés. L'allure de ces spectres peut être subdivisée en trois plages de fréquences. En effet, aux hautes fréquences (de  $10^4$  à  $10^5$  Hz), les valeurs de l'amplitude d'impédance absolue ( $\log |Z|$ ) ont tendance conjointement avec les valeurs de l'angle de phase à tendre vers  $0^\circ$  et l'impédance globale du circuit est réduite à la résistance de la solution  $R_s$ . La deuxième gamme, aux fréquences moyennes (de  $10^2$  à  $10^4$  Hz), nous avons remarqué que toutes les pentes des courbes de magnitude d'impédance, pour les trois huiles

essentielles, s'écartent de -1 ainsi que les angles de phase tendant vers  $-70^\circ$ . Ces résultats indiquent la présence d'un comportement capacitif imparfait. En fait, un comportement capacitif est dit parfait pour une pente de  $\log |Z|$  de -1 et angle de phase de  $-90^\circ$ , ce qui est rarement le cas. De ce fait, un CPE (*Constant Phase Element*) est toujours de mise pour substituer la capacité de la double couche et ainsi permettre d'améliorer nettement la qualité du *fitting* des paramètres. Ainsi, le comportement, aux fréquences moyennes, peut être attribué à la pénétration des ions actifs  $\text{Cl}^-$  et des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  à travers les défauts du film bâti par des huiles essentielles. Enfin, la région, aux basses fréquences (inférieure à  $10^2$  Hz), l'amplitude de l'impédance absolue ne dépend plus de la fréquence. De plus, l'augmentation de l'impédance en valeurs absolues, dans cette région, confirme le caractère protecteur des huiles essentielles fortement lié à leur adsorption à la surface de l'acier doux. De plus, l'évolution de l'angle de phase ne fournit qu'un seul pic pour chaque inhibiteur, qui indique la présence d'une constante de temps unique. En revanche, pour l'huile *Armoise abrotanum*, il paraît que les deux constantes de temps demeurent très mal séparées par référence aux courbes de l'angle de déphasage.

Les essais menés sur l'effet de la température, dans l'intervalle 293-353 K, ont montré que l'augmentation de la température provoque une nette diminution de l'efficacité inhibitrice. En effet, pour l'huile essentielle de *Mentha piperita* l'efficacité inhibitrice passe respectivement de 86.41% à 84.59 % pour 308 K et 348 K. Aussi, pour l'huile essentielle de *Thymus sahraouian*, nous avons remarqué que la température de 333 K semble être critique. En effet, à la concentration de  $2 \text{ g L}^{-1}$ , l'efficacité inhibitrice de 78.54 % à 293 K n'est plus que de 46.42 % à 333 K. De même, pour l'huile essentielle d'*Armoise abrotanum* l'efficacité inhibitrice diminue entre 303 et 353 K, passant de 83.14 % à 67.98 %. Au-delà de cette température, les efficacités inhibitrices sont plus faibles. Ces efficacités qui dégringolent tirent au clair le caractère physisorption des molécules actives des huiles essentielles à la surface de l'acier doux. A cela s'ajoute l'énergie d'activation ( $E_a$ ) du processus de dissolution de l'acier doux plus élevée en présence de l'huile essentielle par rapport au blanc (HCl 1 M).

De plus, le tracé des différentes isothermes a montré que l'adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir pour les deux huiles essentielles *Thymus sahraouian* et *Armoise abrotanum*. Ce modèle suppose que la surface d'adsorption est homogène ou uniforme, l'adsorption est mono-moléculaire et que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables. Cependant, pour l'huile essentielle *Mentha piperita*, nous avons amélioré cette étude en cherchant d'autres isothermes qui reflètent au mieux le processus d'adsorption et la complexité de l'interface électrochimique et ce nonobstant le coefficient de détermination et la pente soient très proches



de l'unité. En effet, certains paramètres déduits à l'instar du dépouillement des diagrammes de Nyquist et de Bode s'éloignent du modèle idéal ; valeurs de  $n$  différentes de 1 et les pentes de  $\log |Z|$  s'écartent de -1. Ces constatations plaident en faveur d'une hétérogénéité de surface ou d'une interface électrode / électrolyte non idéale, ce qui rejoint notre choix porté sur un CPE et non sur la capacité de double couche lors de la modélisation de l'interface par un circuit simple de Randles. Ainsi, les valeurs issues du modèle d'El-Awady sont approximativement unitaires, ce qui implique qu'une seule molécule d'eau est substituée par une seule molécule inhibitrice au cours du processus d'inhibition. Ce résultat est confirmé par les valeurs enregistrées du paramètre de taille déduit de l'isotherme de Flory-Huggins impliquant qu'une molécule d'eau a été remplacée par une espèce adsorbée de MPEO attachée à un site actif sur la surface de l'acier doux. Ensuite, le signe négatif du paramètre d'interaction intermoléculaire au niveau du film par référence à l'isotherme d'adsorption de Temkin renseigne de la présence des interactions latérales très attractives dans le film. En outre, pour l'isotherme de Dubinin-Radushkevich, la valeur de  $E$  fournit des informations sur les caractéristiques physiques et chimiques du processus d'adsorption. Si l'amplitude se situe entre 8 et 16 kJ mol<sup>-1</sup>, l'adsorption se fait par voie chimique, alors que pour des valeurs inférieures à 8 kJ mol<sup>-1</sup>, un processus physique a lieu. Les valeurs obtenues sont comprises entre 6,74 kJ mol<sup>-1</sup> et 9,25 kJ mol<sup>-1</sup> à l'issue des cinq méthodes utilisées indiquant que le processus d'inhibition de la corrosion de l'acier doux par MPEO implique à la fois des mécanismes de chimisorption et de physisorption, avec une prédominance physique.

Par ailleurs, l'examen de la morphologie de la surface des aciers doux au moyen d'un microscope électronique à balayage atteste d'une nette amélioration de la qualité de la surface vraisemblablement à l'origine d'un film adhérent et insoluble assurant ainsi, la protection de l'acier doux contre de la corrosion dans HCl 1 M.

Enfin, ce travail nous a permis de mettre en valeurs les propriétés inhibitrices des huiles essentielles étudiées notamment *Mentha piperita*, *Thymus sahraouian* et *Armoise abrotanum*. De ce fait, les produits naturels tels que les huiles essentielles semblent être une alternative écologique importante pour remplacer les traditionnels inhibiteurs de corrosion.

Plusieurs perspectives peuvent être retenues à l'issue de ce travail :

1. Étudier l'influence du temps d'immersion sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier doux aux concentrations optimales des huiles essentielles.
2. Envisager l'utilisation de ces huiles essentielles en tant qu'additifs anticorrosion dans les peintures à base aqueuse et dans les systèmes de refroidissement d'automobiles. En effet,

## ***Conclusion générale et Perspectives***

---

l'utilisation de ces huiles essentielles permettrait de rompre avec les moyens de protection classique utilisés dans les peintures industrielles à bases aqueuses (résine acrylate ou alkyde). Ils permettraient de supprimer les métaux lourds tels que le zinc présent dans les additifs actuels et leur dissémination progressive dans l'environnement.