



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi Tébessi - Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département : Sciences de la matière



MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique et matériaux organiques

THÈME :

*Contribution à l'étude des procédés
électrochimiques des extraits de
l'Echium italicum L.*

Présenté par :

Yessâad Bader-Eddine

Devant le jury :

L.Messai

S.boudiba

S.Lifa

MCB

MCB

MAA

Université de Tébessa

Université de Tébessa

Université de Tébessa

Président

Encadreur

Examineur

Soutenu publiquement, le 27 / 05 / 2018

Abstract

The aim of this work is the exploration of the possibility to use plant extract as a green corrosion inhibitor other than the use of conventional synthetic materials.

As confirmed by the antioxidant power evaluation results using two different techniques (the trapping **DPPH**[•] free radical and **FRAP**'s method), the *Echiuitalicum L.* butanolic extracts were the most powerful, the reason why we decided to test it as corrosion inhibitor.

Gravimetric method, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy were investigated to evaluate the corrosion inhibition on surface of carbon steel (**API5L-X60**) at various inhibitor concentrations in 1M HCl solution at different temperatures. The highest inhibition efficiency was achieved using the *Echiuitalicum L.* leaves extract than the roots extract. The adsorption mechanism of this extract follows the Freundlich isotherm for the leaves and Langmuir for the roots, these adsorption types are a physical adsorption.

In gravimetric methods, inhibitor adherence on the carbon steel surface was spontaneous with the negative value for Gibbs free energy (26.69 kJ/mol for the leaves and 23.17 kJ/mol for the roots at 293°K). The inhibitor was adsorbed on the carbon steel surface through adsorption of the phytochemical components on the surface of carbon steel, which protects the metal surface from corroding. The corrosion rate decreases with increase in various inhibitor concentrations and increase with temperature decreases.

Keywords: Green corrosion inhibitor, antioxidant power, butanolic extracts, carbon steel, HCl, weight loss, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy, Freundlich isotherm, Langmuir.

Résumé

Le but de ce travail est l'exploration de la possibilité d'utiliser l'extrait de plante comme un inhibiteur de corrosion vert, autre que l'utilisation de matériaux conventionnels de synthèse.

Comme le confirment les résultats de l'évaluation de la capacité antioxydante en utilisant deux techniques différentes (le piégeage du radical libre **DPPH**[•] et la méthode de **FRAP**), les extraits butanoliques d'*Echium italicum L.* ont été les plus puissants, la raison pour laquelle nous avons décidé de les tester comme inhibiteur de corrosion.

La méthode gravimétrique, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été employées pour évaluer l'inhibition de la corrosion à la surface de l'acier au carbone (**API5L-X60**) à diverses concentrations d'inhibiteur dans une solution de HCl (1 M) à différentes températures.

L'efficacité inhibitrice la plus élevée a été obtenue en utilisant l'extrait de feuilles d'*Echium italicum L.* plutôt que celui de racines. Le mécanisme d'adsorption de ces extraits suit l'isotherme de Freundlich pour les feuilles et de Langmuir pour les racines, ces types d'adsorptions sont une adsorption physique.

L'adhérence de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone en gravimétrie était spontanée avec la valeur négative de l'énergie libre de Gibbs (26.69 kJ / mol pour les feuille et 23.17 kJ / mol pour les racines à 293°k). L'inhibiteur a été adsorbé sur la surface de l'acier au carbone par adsorption des composants phytochimiques sur cette surface pour protéger la surface métallique de la corrosion. Le taux de corrosion diminue avec l'augmentation des diverses concentrations d'inhibiteur et augmente avec la diminutions de température.

Mots clés : Inhibiteur de corrosion vert, pouvoir antioxydant, extraits butanoliques, acier au carbone, HCl, perte de poids, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, isotherme de Freundlich, Langmuir.

ملخص

اهتمنا في عملنا هذا بدراسة إمكانية استخدام المستخلص النباتي كمثبط طبيعي للتآكل فضلا عن استخدام المواد الهضنة التقليدية.

حسب نتائج تقييم قدرة مضادات الأكسدة الكامنة في مستخلصات النبتة المدروسة باستخدام تقنيتين مختلفتين (إيقاف فعالية الجذر الحر DPPH[•] وطريقة إرجاع الحديد FRAP)، تأكد لنا أن مستخلصات البيوتانول ل: *Echiumitalicum L.* كانت الأكثر فعالية مما حثنا على اختيارها لتجربتها كمثبط للتآكل. استخدمت الطريقة الوزنية، طريقة منحنيات الاستقطاب وطريقة التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية لتقييم تثبيط التآكل على سطح الكربون الصلب (5L-X60 API) عند تراكيز مختلفة للمثبط في محلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1 مولاري في درجات حرارة متفاوتة.

تم الحصول على أعلى فعالية تثبيطية باستخدام مستخلص أوراق النبتة *Echiumitalicum L.* مقارنة بمستخلص جذورها. أما آلية إدمصاص هذه المستخلصات فقد تتبع نموذج فراندليخت لتساوي الحرارة بالنسبة للأوراق ولونجمير بالنسبة للجذور، كما تبين أن هذه الامتزازات هي من النوع الفيزيائي.

كان التصاق المثبط بالسطح الكربوني الصلب في طريقة قياس الوزن عفوياً مع القيمة السلبية (26.69 كجول/مول بالنسبة للأوراق و 23.17 كجول/مول بالنسبة للجذور) لطاقة جيبس الحرة. تم إدمصاص المثبط على سطح الكربون الصلب عن طريق امتزاز المكونات الكيميائية النباتية على هذا السطح لحماية السطح المعدني من التآكل، كما ينخفض معدل التآكل مع زيادة التراكيز المختلفة للمثبط ويزداد مع انخفاض درجة الحرارة.

الكلمات المفتاحية: مثبط طبيعي للتآكل، القدرة المضادة للأكسدة، مستخلصات النبتة، الكربون الصلب، حمض الهيدروكلوريك، فقدان الوزن، منحنيات الاستقطاب، التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية، نموذج فراندليخت، لونجمير.



Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de pédagogie (Département des sciences de la matière, Faculté des Sciences technologique et des sciences de la Nature et de la Vie, Université Laarbitbessi), sous la direction de Dr. BOUDIBASamehà qui j'exprime mes sincères remerciements pour sa compétence, sa rigueur scientifique ainsi que ses conseils avisés

J'exprime ma profonde gratitude à Dr.MESSAI Laid de l'Université de Tébessa, pour avoir accepté d'être président de ce mémoire. Qu'il trouve ici le témoignage de ma Profonde reconnaissance.

Je souhaite aussi remercier, Monsieur LIFA Saïd de l'Université de Tébessa, pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail en tant qu'examineur.

En termes de reconnaissance, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Madame SorrayHioun pour la réalisation de l'identification botanique de la plante étudiée.

Par ailleurs, je tiens à remercier :

Le technicien de Laboratoire de pédagogie du département des Sciences de la Terre et de l'UniversHacen, pour son accueil chaleureux, sa disponibilité et son aide.

Je tiens à exprimer mes remerciements à tous mes Enseignants qui m'ont enrichi avec leurs connaissances précieuses tout le long de mon parcours d'étude.



Dédicace

C'est grâce à Dieu « الله » le tout puissant qui m'a donné le courage et la volonté pour achever ce travail que je dédie :

À mes très chers parents en reconnaissance de leurs divers sacrifices, leurs précieux conseils, leur soutien moral et leurs encouragements tout au long de mes études et durant mon mémoire de fin d'étude.

Je ne les remercierai jamais assez, pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

À mon cher frère.

À mes très chères sœurs.

À tous mes amis.

À la petite princesse Mira.

À ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'élaboration de ce travail.

Merci à vous tous



Abréviations et symboles

| Symboles | Signification |
|-------------------------------------|--|
| A | Constante d'intégration |
| AC | Courant alternatif |
| [C] | Concentration de l'électrolyte |
| C_{dl} | Capacité de la double couche |
| DC | Courant continu |
| E | Potentiel |
| E_a | Energie d'activation |
| E_{corr} | Potentiel de corrosion |
| ECS | Electrode au Calomel Saturé |
| EI | Efficacité inhibitrice |
| ΔG[°]_{ads} | Enthalpie libre standard d'adsorption |
| ΔH[°]_{ads} | Enthalpie standard d'adsorption |
| ΔS[°]_{ads} | Entropie standard d'adsorption |
| I | l'intensité de courant |
| I_{corr} | l'intensité de courant de corrosion |
| ISO | International Organization for Standardization |
| ICRs | Estimation of the instantaneous corrosion rate |
| h | Constante de Planck |
| OCP | Potentiel a Circuit Ouvert |
| CEE | Circuit Electrique équivalent |
| CPE | Elément à Phase Constante |
| SIE | Spectroscopie d'Impédance Electrochimique |
| Q | Capacité électrique |
| R_p | Résistance de polarisation |
| R_{tc} | Résistance de tansfert de charge |

| | |
|------------------------------------|---|
| N_a | Nombre d'avogadro |
| β_a | Coefficients de TAFEL anodique |
| β_c | Coefficients de TAFEL cathodique |
| θ | Taux de recouvrement |
| T | Température |
| K | Kelvin |
| t | Temps |
| Hz | Hertz |
| m | métal |
| l | Liquide |
| g | gaz |
| α | Paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface |
| % | Pourcentage |
| C | Carbone |
| Fe | Fer |
| Mn | Manganèse |
| Si | Silicium |
| Cu | Cuivre |
| H⁺ | Ion d'hydrogène |
| H₂SO₄ | Acide sulfurique |
| HCl | Acide chlorhydrique |
| μg | Microgramme |
| μL | micro litre |
| Abs | absorbance |
| nm | Nanomètre |
| ppm | partie par million |
| UV | Ultraviolet |
| DPPH | 2,2-diphényle-1-picrylhydrazil |
| FRAP | Pouvoir antioxydant par réduction du fer |

Liste des schémas

| N° | Titre | Page |
|-------------------|--|-------------|
| Chapitre 2 | | |
| 1 | Les étapes de fractionnement des polyphénols | 23 |

Table des figures

| N° | Titre | Page |
|---------------------|--|------|
| Chapitre I | | |
| 1 | Illustration de la corrosion du fer en solution acide | 2 |
| 2 | Formes courantes de corrosion | 3 |
| 3 | Distribution géographique mondiale de l' <i>Echiumitalicum L.</i> | 17 |
| 4 | Photos de l' <i>Echiumitalicum L.</i> | 18 |
| Chapitre II | | |
| 1 | Principe de piégeage des radicaux libres de DPPH | 26 |
| 2 | Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion | 29 |
| 3 | Courbes de polarisation expérimentale pour le fer immergé dans l'acide chlorhydrique avec différentes concentrations. | 30 |
| 4 | Le plan complexe de Nyquist | 32 |
| Chapitre III | | |
| 1 | Rendements en extraits obtenus à partir des deux parties de la plante <i>EchiumItalicum L.</i> | 35 |
| 2 | Pouvoir réducteur des extraits des feuilles et des racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> en comparaison avec celui de l'acide ascorbique et l'acide gallique | 36 |
| 3 | Pourcentage d'inhibition du radicale libre DPPH par les extraits des feuilles de l' <i>EchiumItalicum L.</i> | 37 |
| 4 | Pourcentage d'inhibition du radicale libre DPPH par les extraits des racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> | 37 |
| 5 | IC50 de l'acide ascorbique | 38 |
| 6 | IC50 d'extrait butanolique des feuilles de l' <i>EchiumItalicum L.</i> pour : (a) : aqueux ; (b) : brut ; (c) : n-butanol ; (d) : éther de pétrole ; (e) : dichlorométhane | 39 |
| 7 | IC50 d'extrait butanolique des racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> pour : (a) : aqueux ; (b) : brut ; (c) : n-butanol ; (d) : éther de pétrole ;(e) : dichlorométhane | 40 |
| 8 | Cinétique de réduction du DPPH obtenue avec l'acide ascorbique | 4143 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 9 | Cinétique de réduction du DPPH par les extraits des feuilles de l' <i>EchiumItalicum L.</i> | 43 |
| 10 | Cinétique de réduction du DPPH par les extraits des racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> | 44 |
| 11 | L'acier API 5 L-X60 sont trempés dans une solution HCl 1N, sanset avec l'ajout de différentes concentration de l'extrait de la plante <i>EchiumItalicum L.</i> | 46 |
| 12 | Représente l'estimation de temps d'émersion (t) de l'acier utilisé | 47 |
| 13 | Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'extrait butanolique des feuilles de l' <i>EchiumItalicum L.</i> dans la solution HCl 1M à différentes température | 48 |
| 14 | Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'extrait butanolique des racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> dans la solution HCl 1M à différentes température. | 49 |
| 15 | Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'extrait butanolique des feuilles et tiges de l' <i>EchiumItalicum L.</i> dans la solution HCl 1M à différentes température | 49 |
| 16 | Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'extrait butanolique des racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> dans la solution HCl 1M à différentes température | 50 |
| 17 | L'isotherme d'adsorption de Freundlich d'extrait butanolique des feuilles de l' <i>EchiumItalicum L.</i> sur la surface de l'acier API5 L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures. | 51 |
| 18 | L'isotherme d'adsorption de langmuir d'extrait butanolique des feuilles de l' <i>EchiumItalicum L.</i> sur la surface de l'acier API5 L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures. | 52 |
| 19 | Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température d'extrait butanolique des feuilles de l' <i>EchiumItalicum L.</i> | 53 |
| 20 | Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température d'extrait butanolique des racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> | 54 |
| 21 | Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température d'extrait butanolique des Feuilles de l' <i>EchiumItalicum L.</i> | 56 |
| 22 | Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température d'extrait butanolique des racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> | 56 |
| 23 | Évolution du potentiel d'abandon de l'acier API5 L-X60 dans un milieu HCl | 58 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 24 | Courbes de polarisation de l'acier API5 L-X60 dans la solution à HCl 1N et à différentes concentration d'extrait butanolique des feuilles et des racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> à 20 C°. | 59 |
| 25 | Impédance électrochimique de l'acier API5 L-X60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations d'extrait butanolique des feuilles et des racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> à 293 K | 62 |
| 26 | Courbes de polarisation obtenue pour déférentes température dans la solution HCl 1M sans et avec l'ajout d'extrait butanolique 500 mg.L-1 de feuilles et 550 mg.L-1 de racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> | 64 |
| 27 | Courbes de E.I.S obtenues pour déférentes température (20, 30 et 40) C° dans la solution 1N HCl sans et avec l'ajout d'extrait butanolique 500 mg.L-1 de feuilles et 550 mg.L-1 de racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> | 66 |
| 28 | CEE de l'acier API L-X60 dans la solution 1N HCl sans et avec l'ajout de d'extrait butanolique de feuilles et de racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> | 67 |
| 29 | Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier API5 L-X60 dans la solution à 1M HCl sans et avec l'ajout d'extrait butanolique de l' <i>EchiumItalicum L.</i> | 68 |
| 30 | Efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques dans la solution 1M HCl et à différentes concentrations de d'extrait butanolique des feuilles et des racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> et à 20 °C | 70 |
| 31 | Efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques dans la solution 1M HCl et à différentes concentrations de d'extrait butanolique des feuilles et des racines de l' <i>Echiumitalicum L.</i> et à 20 °C. | 71 |

Table des tableaux

| N° | Titre | Page |
|----------------------------|---|------|
| <i>Chapitre I</i> | | |
| 1 | Aciers au carbone classés selon la teneur en carbone | 10 |
| 2 | Teneur totale en phénols, flavonoïdes et tanins dans les différents extraits de la partie aérienne de l' <i>E. italicum</i> . | 15 |
| 3 | Teneur totale en phénols, flavonoïdes dans les deux parties aériennes et sous-terrenne (racines) de l' <i>E. italicum</i> | 16 |
| 4 | Travaux réalisés sur les inhibiteurs à base d'extraits de plante de la famille Boraginaceae | 16 |
| 5 | Description botanique générales de l' <i>Echiumitalicum L.</i> | 18 |
| 6 | Classification botanique de l' <i>Echiumitalicum L.</i> | 19 |
| <i>Chapitre II</i> | | |
| 1 | Quelque type de relaxation et leur fréquence | 27 |
| <i>Chapitre III</i> | | |
| 1 | Rendement d'extraction des extraits phénoliques de la plante <i>EchiumItalicum L.</i> | 34 |
| 2 | Valeurs des IC50 trouvées pour les extraits des deux parties de la plante. | 40 |
| 3 | Compositions chimiques de l'acier de type API5L-X60. | 45 |
| 4 | Valeurs calculées du taux de corrosion et de l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans du HCl 1M en l'absence et en présence de diverses concentrations l'extrait Butanolique feuilles de la plante <i>EchiumItalicum L.</i> à différentes températures en utilisant une perte de poids. | 47 |
| 5 | Valeurs calculées du taux de corrosion et de l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans du HCl 1M en l'absence et en présence de diverses concentrations l'extrait Butanolique racines de la plante <i>EchiumItalicum L.</i> à différentes températures en utilisant une perte de poids. | 48 |
| 6 | Coefficient de corrélation d'extrait butanolique des feuilles de l' <i>EchiumItalicum L.</i> sur la surface de l'acier à différentes températures | 51 |
| 7 | Coefficient de corrélation d'extrait butanolique des racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> sur la surface de l'acier à différentes températures | 52 |
| 8 | Kads et ΔG° ads d'extrait butanolique des Feuilles et des racines de l' <i>EchiumItalicum L.</i> sur la surface de l'acier à différentes températures | 53 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 9 | ΔG°_{ads} et ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} d'extrait butanolique des Feuilles et des racines de <i>EchiumItalicum L.</i> sur la surface de l'acier à différentes températures | 54 |
| 10 | Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution acide en absence et en présence de d'extrait butanolique de <i>EchiumItalicum L.</i> | 57 |
| 11 | Paramètres cinétiques obtenus par l'essai potentiodynamique de l'acier API5 L-X60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations d'extrait butanolique des feuilles et des racines de <i>EchiumItalicum L.</i> à 293 K | 59 |
| 12 | Résultat de l'essai d'impédance électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier API5 L-X60 dans la solution á 1N HCl et á différentes concentration d'extrait butanolique des feuilles et des racines de <i>EchiumItalicum L.</i> à 293 K | 61 |
| 13 | Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 500 et 550 mg L-1 d'extrait butanolique des feuilles et des racines de <i>EchiumItalicum L.</i> | 63 |
| 14 | Résultats des essais d'impédance électrochimique dans la solution 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 500 et 550 mg L-1 d'extrait butanolique des feuilles et des racines de <i>EchiumItalicum L.</i> | 65 |

Table des matières

| | |
|---------------------------------------|------|
| Abstract | i |
| Résumé | ii |
| ملخص | iii |
| Remerciements | iv |
| Dédicace | v |
| Abréviations et symboles | vi |
| Liste des schémas | viii |
| Liste des figures | ix |
| Liste des tableaux | xii |
| Table des matières | xiv |
| Introduction générale | xvi |

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|---|----|
| I. 1. LA CORROSION | 1 |
| I. 1. 1. Introduction | 1 |
| I. 1. 2. Définition | 1 |
| I. 1. 3. Réactions de corrosion | 2 |
| I. 1. 4. Formes de corrosion | 3 |
| I. 1. 5. Facteurs influençant la corrosion | 4 |
| I. 1. 6. Types d'adsorption | 5 |
| I. 1. 6. 1. Les isothermes d'adsorption | 5 |
| I. 1. 6. 2. Modèles d'isotherme d'adsorption | 5 |
| I. 1. 6. 3. Mécanisme d'adsorption de l'extrait de plante | 7 |
| I. 1. 6. 4. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution d'acier | 8 |
| I. 1. 7. Environnements corrosifs | 8 |
| I. 1. 7. 1. Les systèmes aqueux | 8 |
| I. 1. 7. 2. Les acides forts | 9 |
| I. 1. 7. 3. Les systèmes non aqueux | 9 |
| I. 1. 7. 4. Environnements gazeux | 9 |
| I. 1. 7. 5. Effet des températures élevées | 9 |
| I. 1. 8. Impact économique | 9 |
| I. 2. LES ACIERS | 10 |

| | |
|--|----|
| I. 2. 1. Aciers au carbone | 10 |
| I. 2. 2. Classification | 10 |
| I. 3. METHODES DE CONTROLE DE LA CORROSION : | 10 |
| I. 3. 1. Sélection du matériau | 11 |
| I. 3. 2. Revêtements | 11 |
| I. 3. 3. Protection cathodique | 11 |
| I. 3. 4. Conception | 12 |
| I. 3. 5. Inhibiteurs | 12 |
| I. 3. 5. 1. Définition | 12 |
| I. 3. 5. 2. Propriétés | 13 |
| I. 3. 5. 3. Types d'inhibiteur | 13 |
| a) Inhibiteurs organiques | 13 |
| b) Inhibiteurs verts | 13 |
| I. 3. 5. 4. Techniques pour l'application d'inhibiteurs | 14 |
| a) Traitement par injection continue | 14 |
| b) Traitement par lots | 14 |
| c) Traitement par écrasement | 14 |
| d) Traitement par revêtements | 14 |
| I. 3. 5. 5. Mécanismes d'inhibition | 15 |
| a) Inhibiteurs neutralisants | 15 |
| b) Inhibiteurs de tournage | 15 |
| I. 3. 5. 6. Rappel bibliographique des travaux antérieurs réalisés sur la plante investiguée . | |
| | 15 |
| a) Etude phytochimique | 15 |
| b) Etude électrochimique sur des plantes de la même famille que l'espèce investigué ... | 16 |
| I. 4. RAPPEL BOTANIQUE SUR LA PLANTE | 16 |
| I. 4. 1. Présentations de la plante | 16 |
| I. 4. 2. Distribution..... | 17 |
| I. 4. 3. Description botanique | 17 |
| I. 4. 4. Taxonomie | 19 |
| I. 4. 5. Habitat | 19 |
| I. 4. 6. Classification | 19 |
| Références bibliographiques..... | 22 |

CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES

| | |
|--|----|
| II. 1. MATRIAL VÉGÉTALE | 22 |
| II. 1.1. Collecte de la plante..... | 22 |
| II. 1. 2. Extraction des polyphénols..... | 22 |
| II. 2. DÉTERMINATION DE L'ACTIVITÉ ANTIOXYDANTE | 23 |
| II. 2. 1. Modèle de réactions d'antioxydant | 24 |
| II. 2. 1. 1. Modèle de réactions de transfert d'atomes d'hydrogène (HAT) | 24 |
| II. 2. 1. 2. Modèle de réactions de transfert d'électron unique (UET) | 24 |
| II. 2. 2. Dosage du pouvoir de réduction de fer par la méthode de FRAP | 24 |
| Protocole opératoire | 25 |
| II. 2. 3. Piégeage du radicalaire libre 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH•) | 25 |
| Protocole opératoire | 26 |
| Calcul des IC50 | 27 |
| II. 3. MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE LA CORROSION DU MÉTAL DANS UN MILIEU ACIDE | 27 |
| II. 3. 1. Introduction | 27 |
| II. 3. 2. Méthode de perte en poids | 27 |
| II. 3. 3. Méthodes électrochimiques | 28 |
| II. 3. 3. 1. Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert | 28 |
| II. 3. 3. 2. Courbes de polarisation | 30 |
| II. 3. 3. 3. Méthode de résistance à la polarisation électrochimique | 31 |
| Références bibliographiques | 34 |

CHAPITRE 3 :RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

| | |
|--|----|
| III. 1. RENDEMENTS DE L'EXTRACTION | 34 |
| III. 2. EVALUATION DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTES | 35 |
| III. 2. 1. Réduction du fer par la méthode de FRAP | 35 |
| III. 2. 2. Piégeage du radical libre DPPH• | 36 |
| III. 2. 2. 1. Détermination de la concentration inhibitrice IC50 | 37 |
| III. 2. 2. 2. L'étude cinétique de la réaction | 40 |
| III. 3. ETUDE DE L'ACTION ANTICORROSION | 44 |
| III. 3. 1. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait d' <i>E. italicum L.</i> | 45 |
| III. 3. 1. 1. Préparation des échantillons | 45 |

| | |
|--|----|
| III. 3. 1. 2. Préparation de la solution | 45 |
| Rinçage..... | 46 |
| III. 3. 2. Mesures de perte de poids gravimétrique..... | 46 |
| III. 3. 3. Modèles d'isothermes d'adsorption d'extrait butanolique de <i>l'Echiumitalicum L.</i> | 50 |
| III. 3. 4. Mécanisme d'adsorption | 53 |
| III. 3. 5. Paramètres thermodynamique relatifs à la dissolution de l'acier API5 L- X60 dans la solution HCl 1M..... | 55 |
| III. 3. 6. Méthodes électrochimiques | 57 |
| III. 3. 6. 1. Suivi du potentiel en circuit ouvert | 57 |
| III. 3. 6. 2. Courbe intensité-potentiel | 58 |
| III. 3. 6. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) | 60 |
| III. 3. 7. Effet de la température | 62 |
| III. 3. 8. Circuit électrique équivalent (CCE) | 68 |
| III. 3. 9. Conclusion | 70 |
| Références bibliographies | 72 |
| | |
| Conclusion générale | |
| | 74 |

Introduction générale

Comme il est connu universellement, les plantes sont des sources innombrables riches en composés ayant des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés chimiques, biologiques et physiques différentes. L'importance de ces composés est principalement liée au fait qu'ils sont aisément disponibles en abondance, renouvelables, rentables et respectueux de la nature^[1], et de ce fait ces composés peuvent substituer les molécules organiques toxiques et écologiquement intolérables.

La richesse de ces sources en composés chimiques possédant des propriétés qui peuvent être exploitées avantageusement aussi bien en thérapie qu'en inhibition de corrosion revient à la présence des hétéroatomes (N, O, S, P...) dans leurs structures chimiques, des alcaloïdes, des flavonoïdes, des terpènes...entre autre^[2].

Lorsque on entend le mot corrosion, notre réflexion immédiate se relie aux métaux tels que l'acier et l'aluminium qui représentent une partie intégrante de notre vie au regard des nombreux domaines dans lesquels ils interviennent. Ils possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, sont abondants, facilement recyclables et d'un coût relativement peu élevé.

Malheureusement, ces métaux sont peu résistants à l'usure des conditions environnementales tels que l'humidité, le dioxygène, la pluie, les composés corrosifs, les acides...etc. Les solutions de ces derniers sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'applications étant le décapage ou le nettoyage et l'élimination de dépôts localisés (tartre, rouille, dépôts bactériens, etc.....). Les aciers sont particulièrement vulnérables à la corrosion et les dégâts causés par ce phénomène présentent un coût important, même pour les pays riches. Il est toutefois possible de contrôler ou de ralentir considérablement la corrosion par diverses stratégies comme l'emploi d'inhibiteurs.

Actuellement, les recherches incitent l'emploi de certains matériaux écologiques en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les métaux et les alliages sous différents environnements pour remplacer les inhibiteurs de corrosion synthétiques à la fois dangereux et coûteux. La non-toxicité, la biodégradabilité, la disponibilité, les antioxydants et le bon marché de ces matériaux organiques naturels communément appelés inhibiteurs de corrosion verts les rendent de bons candidats à l'axe de ces recherches^[3].

Notre travail se propose d'évaluer les propriétés antioxydantes et anticorrosives des différents extraits de deux parties d'une plante répandue à Tébessa : l'*Echium italicum* L. (appelée localement "طبيب رحو" / "Tbib Rouhou"). Cette plante est une plante herbacée

annuelle, disponible dans la plus grande partie d'Europe, d'Afrique et d'Asie occidentale. Sa richesse en flavonoïdes ^[4] nous a poussés à la choisir pour cette investigation.

Si les extraits de cette plantes'avèrent efficaces pour la protection des aciers ils peuvent alors constituer une importante source de revenus pour l'industrie.

En plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale comportant des perspectives, ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

- ✚ Dans le premier chapitre, nous avons exposé une étude bibliographique sur la corrosion des métaux, les inhibiteurs de corrosion des aciers en milieux acides, l'identification botanique de la plante investiguée ainsi qu'une recherche bibliographique sur les travaux réalisés antérieurement concernant cette plante.
- ✚ Nous présentons dans le second chapitre la partie expérimentale de notre travail, où on décrit la méthode d'obtention des différents extraits, l'évaluation de leur activité antioxydante par deux méthodes (celle du piégeage du radical libre DPPH et la méthode de réduction du fer FRAP) pour arriver à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier de carbone par les extraits butanoliques des feuilles et des racines de l'*Echium italicum L.* par les méthodes gravimétrique et électrochimique (la courbe de polarisation et la spectroscopie d'impédance)
- ✚ Le troisième chapitre discutera les résultats obtenus lors de cette étude.

Références bibliographiques

- [1] Lebrini, M., Robert, F., & Roos, C. (2010). Inhibition effect of alkaloids extract from *Annona squamosa* plant on the corrosion of C38 steel in normal hydrochloric acid medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 5(11), 1698-1712.
- [2] Mangai, S. A., & Ravi, S. (2013). Comparative corrosion inhibition effect of imidazole compounds and of *Trichodesma indicum* (Linn) R. Br. on C38 steel in 1 M HCl medium. *Journal of Chemistry*.
- [3] Nwigbo, S. C., Okafor, V. N., & Okewale, A. O. (2012). Comparative Study of *Elaeis Guiniensis* Exudates (Palm Wine) as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic and Basic Solutions. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, 4(9), 1035-1039.
- [4] www.tela-botanica.org/bdtfx-nn-23513-synthese



Chapitre I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire

| | |
|---|----|
| I. 1. LA CORROSION | 1 |
| I. 1. 1. Introduction | 1 |
| I. 1. 2. Définition | 1 |
| I. 1. 3. Réactions de corrosion | 2 |
| I. 1. 4. Formes de corrosion | 3 |
| I. 1. 5. Facteurs influençant la corrosion | 5 |
| I. 1. 6. Types d'adsorption | 5 |
| I. 1. 6. 1. Les isothermes d'adsorption | 5 |
| I. 1. 6. 2. Modèles d'isotherme d'adsorption | 5 |
| I. 1. 6. 3. Mécanisme d'adsorption de l'extrait de plante | 7 |
| I. 1. 6. 4. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution d'acier | 8 |
| I. 1. 7. Environnements corrosifs | 8 |
| I. 1. 7. 1. Les systèmes aqueux | 8 |
| I. 1. 7. 2. Les acides forts | 9 |
| I. 1. 7. 3. Les systèmes non aqueux | 9 |
| I. 1. 7. 4. Environnements gazeux | 9 |
| I. 1. 7. 5. Effet des températures élevées | 9 |
| I. 1. 8. Impact économique | 9 |
| I. 2. LES ACIERS | 10 |
| I. 2. 1. Aciers au carbone | 10 |
| I. 2. 2. Classification | 10 |
| I. 3. METHODES DE CONTROLE DE LA CORROSION : | 10 |
| I. 3. 1. Sélection du matériau | 11 |
| I. 3. 2. Revêtements | 11 |
| I. 3. 3. Protection cathodique | 12 |
| I. 3. 4. Conception | 12 |

| | |
|---|----|
| I. 3. 5. Inhibiteurs | 12 |
| I. 3. 5. 1. Définition | 12 |
| I. 3. 5. 2. Propriétés | 13 |
| I. 3. 5. 3. Types d'inhibiteur | 13 |
| a) Inhibiteurs organiques | 13 |
| b) Inhibiteurs verts | 13 |
| I. 3. 5. 4. Techniques pour l'application d'inhibiteurs | 14 |
| a) Traitement par injection continue | 14 |
| b) Traitement par lots | 14 |
| c) Traitement par écrasement | 14 |
| d) Traitement par revêtements | 14 |
| I. 3. 5. 5. Mécanismes d'inhibition | 15 |
| a) Inhibiteurs neutralisants | 15 |
| b) Inhibiteurs de tournage | 15 |
| I. 3. 5. 6. Rappel bibliographique des travaux antérieurs réalisés sur la plante investiguée | 15 |
| a) Etude phytochimique | 15 |
| b) Etude électrochimique sur des plantes de la même famille que l'espèce investiguée ... | 16 |
| I. 4. RAPPEL BOTANIQUE SUR LA PLANTE | 16 |
| I. 4. 1. Présentations de la plante | 16 |
| I. 4. 2. Distribution..... | 17 |
| I. 4. 3. Description botanique | 17 |
| I. 4. 4. Taxonomie | 18 |
| I. 4. 5. Habitat | 19 |
| I. 4. 6. Classification | 19 |
| Références bibliographiques..... | 22 |

Dans ce chapitre, nous abordons dans un premier temps quelques notions de base utiles pour une meilleure compréhension de notre sujet. Ces notions concernent : le phénomène de corrosion, les aciers, et les inhibiteurs de corrosion. Puis nous présentons un rappel botanique de la plante investiguée.

Une synthèse bibliographique des travaux effectués sur cette plante et aussi inclus dans ce chapitre.

I. 1. LA CORROSION :

I. 1. 1. Introduction :

Tout au long de l'histoire, les aciers ont toujours gravés leurs empreintes sur le chemin de la civilisation humaine, et ils continuent de la marquer en conditionnant en grande partie la façon dont nous vivons aujourd'hui. Ces marques s'étalent sur une large gamme de produits ; comme les véhicules, les câbles d'électricité, les moteurs à combustion, les navires, les chemins de fer, les avions, les outils de précision, les machines, les appareils électroniques,.....etc.

Malheureusement, ces matériaux ne sont pas nobles, et de ce fait ils affrontent des problèmes de détérioration lorsque les circonstances se présentent comme ceux provoquant la corrosion

I. 1. 2. Définition :

Du point de vue de l'ingénieur de construction, la corrosion est un phénomène nuisible qui démolit un matériau ou dégrade ses propriétés fonctionnelles à travers une interaction chimique avec son environnement, le rendant inadapté à l'emploi supposé.

Ces matériaux peuvent être en conséquence, endommagés par l'usure résultante du contact entre des surfaces solides ou de l'impact de fluides ou de particules solides. Cette corrosion provoque une perte graduelle du matériel à partir d'une surface par des mécanismes mécaniques, mais les interactions chimiques entre ce matériel et son environnement ralentissent ou accélèrent souvent les dégâts. L'étude de la corrosion et de la protection des métaux doit également inclure les dégradations qui en résultent de l'association d'effets mécaniques et chimiques à la fois.

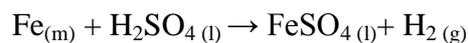
On peut noter que parfois, la corrosion devient favorable, voire souhaitable, lorsqu'il s'agit de la destruction d'objets métalliques abandonnés dans la nature et les éliminer ainsi. Les réactions de corrosion sont également utilisées dans la fabrication industrielle, comme pour l'anodisation de l'aluminium ou pour le polissage chimique et électrochimique.

Ce phénomène peut alors se définir de manière générale comme suit : c'est une réaction inter-faciale irréversible d'un matériau avec son environnement, entraînant la perte de matériel ou la dissolution de l'un des constituants de l'environnement dans le matériau [1].

I. 1. 3. Réactions de corrosion :

Pour décrire la chimie de la réaction de corrosion, nous passons en premier lieu à la corrosion acide, en considérons le fer dans une solution diluée d'acide sulfurique comme un exemple typique.

L'équation de la réaction s'écrit :



Où les indices **m**, **l** et **g** indiquent successivement les phases métal, liquide, et gaz.

Supposant arbitrairement la dissociation complète de l' H_2SO_4 en H^+ et SO_4^{-2} , ce ci l'équation change, pour les autres acides, le résultat est toujours le même, et cela suggère d'écrire, pour la corrosion acide de tout métal, **Me**, quel que soit la nature de l'acide, l'équation de réaction s'écrit alors [2] :

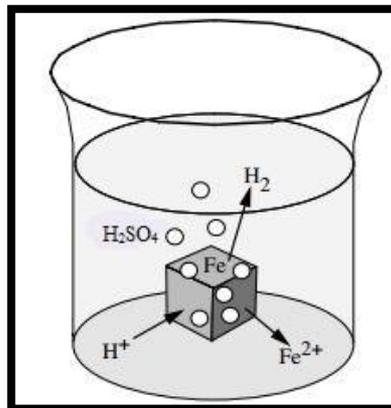
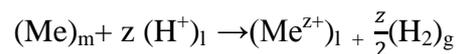


Figure 1 : Illustration de la corrosion du fer en solution acide [3].

Dans des conditions neutres et alcalines, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. Par exemple, lorsqu'il est exposé à l'air et à l'humidité, il se forme de l'hydroxyde de fer comme le montre l'équation :



En absence d'humidité, l'oxygène gazeux est un agent corrosif uniquement à haute température. Pour cette raison, une distinction est faite entre la corrosion humide, ou la corrosion à température ambiante, et la corrosion sèche, ou la corrosion à des températures élevées [3].

I. 1. 4. Formes de corrosion :

La corrosion se manifeste sous différentes formes, et se classifie généralement selon l'un des trois facteurs suivants :

- ✚ **Nature du corrosif :** La corrosion peut être classée comme «humide» par le billet d'un liquide ou de l'humidité, ou «sèche» par l'implication d'une réaction avec des gaz à haute température.
- ✚ **Mécanisme de corrosion :** Il s'agit de réactions chimiques ou électrochimiques.
- ✚ **Apparence du métal corrodé :** La corrosion est soit uniforme où le métal se corrode à la même vitesse sur toute la surface, ou elle est localisée et seules de petites zones sont affectées.

L'Analyse de la corrosion se base sur l'identification de ces formes par observation à l'œil nu ou par agrandissement. La morphologie de l'attaque est la base de cette classification.

La figure 2 illustre les formes de corrosion les plus courantes :

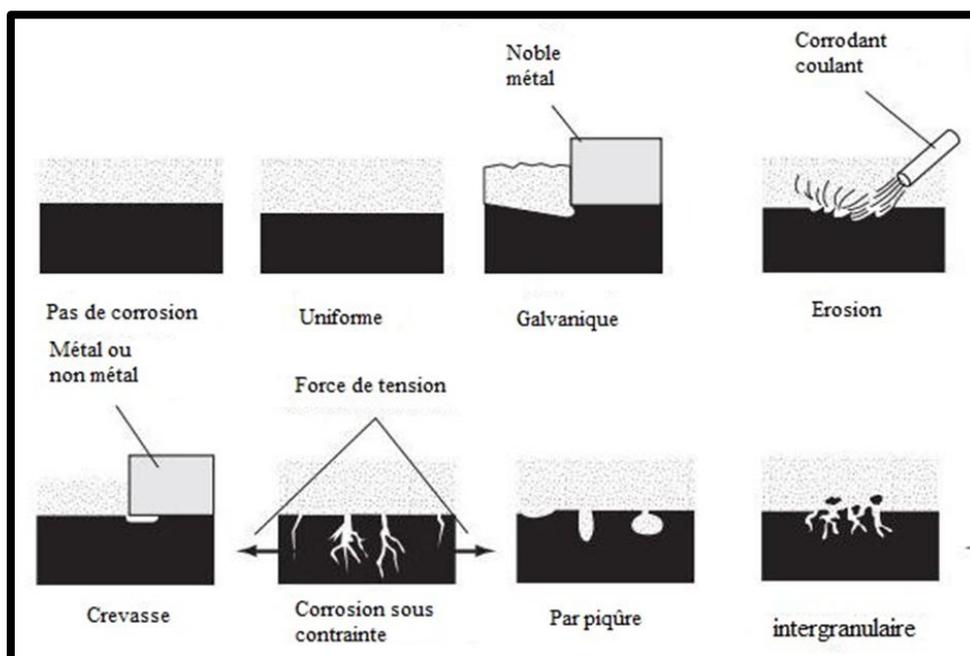


Figure 2 :Formes courantes de corrosion [1].

Huit formes de corrosion humide peuvent être identifiées sur la base d'apparition du métal corrodé. Ceux-ci sont :

- ✚ Corrosion uniforme ou générale,
- ✚ Corrosion par piqûres,
- ✚ Corrosion caverneuse, y compris la corrosion sous les tubercules ou les dépôts,
- ✚ Corrosion galvanique,

- ✚ Érosion-corrosion, y compris l'érosion par cavitation et la corrosion par frottement,
- ✚ Corrosion inter-granulaire,
- ✚ Corrosion sélective d'un ou plusieurs composants d'un alliage en solution solide (Dealloying),
- ✚ Fissuration assistée de l'environnement, y compris la fissuration par corrosion sous contrainte, (Exemple : la fatigue due à la corrosion et les dommages causés par l'hydrogène).

En théorie, sept formes de corrosion sont clairement distinctes ; mais en pratique, il y a des cas de corrosion qui correspondent à plus d'une catégorie. Néanmoins, ce système de classification est très utile dans l'étude des problèmes de corrosion.

- ✚ **Corrosion générale (uniforme) :** Une forme d'attaque qui produit un dégât global uniforme du métal. Souvent associé à une corrosion atmosphérique et oxydation à haute température ou une attaque de sulfuration.
- ✚ **Corrosion galvanique :** corrosion accélérée de métal moins noble, lorsqu'il est couplé à un ou plusieurs autres métaux.
- ✚ **Erosion-Corrosion :** De nombreuses formes de corrosion assistée sont souvent inclus dans ce terme comme la cavitation, l'impact, et l'érosion par corrosion. Tous ces types d'attaques sont le résultat de corrosion accélérée due à l'écoulement de solides, de liquides ou de gaz.
- ✚ **Corrosion de crevasse :** Similaire à la corrosion par piqûres dans sa localisation mais associée à des crevasses. Les aciers inoxydables et certains alliages à base de nickel sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion.
- ✚ **Corrosion sous contrainte :** L'initiation et la propagation de fissures se fait par l'action combinée d'un environnement corrosif et une contrainte de traction. Généralement, la susceptibilité à la fissuration augmente avec une température croissante.
- ✚ **Corrosion par piqûre :** Une attaque hautement localisée du métal crée des fosses de profondeur, de largeur et de nombre variables. Le piégeage peut souvent conduire à une perforation complète du métal avec peu ou pas de corrosion générale de la surface.
- ✚ **Attaque inter-granulaire :** La corrosion préférentielle des joints de grains dans un métal causée par des traitements thermiques antérieurs et liés à des phénomènes chimiques d'alliage spécifiques [1].

I. 1. 5. Facteurs influençant la corrosion :

Plusieurs facteurs interviennent dans le phénomène de corrosion :

- ✚ **Facteurs Métallurgiques** : Impuretés dans l'alliage suite à des traitements thermiques ou mécaniques.
- ✚ **Facteurs relatifs au milieu** : Acidité du milieu, salinité, température, pression...etc.
- ✚ **Facteurs définissant les conditions d'emploi** : Formes de pièces, état de surface, procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.)
- ✚ **Facteurs dépendants du temps** : Tensions mécaniques internes ou externes, vieillissement [4].

I. 1. 6. Types d'adsorption :

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec une surface solide, une partie des molécules se fixe sur la surface pour former une couche adsorbée. Le solide est généralement appelé substrat ou adsorbant. Les molécules adsorbées forment ce qu'on qualifie d'adsorbat. La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption :

- ✚ L'adsorption physique ou physisorption est due à des forces de van der Waals, responsables des attractions moléculaires dans tous les gaz et de leur condensation sous forme de liquide ou de cristaux moléculaires. La formation d'un film physisorbé peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide.
- ✚ L'adsorption chimique ou chimisorption entraîne un transfert d'électrons entre le solide et le gaz. C'est une véritable réaction chimique. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal, c'est un processus caractérisé par une grande énergie d'activation [21].

I. 1. 6. 1. Les isothermes d'adsorption :

L'isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée d'un fluide sur l'adsorbant en fonction de la concentration à une température constante. Les isothermes d'adsorption à une température donnée dépendent des interactions adsorbant/adsorbât et en particulier de la nature de l'espèce adsorbée et de la nature de la surface du solide.

Pour un système adsorbat-adsorbant donné, les quantités adsorbées à l'équilibre pour une concentration donnée sont déterminées par des isothermes d'adsorption régies par différents modèles mathématiques.

I. 1. 6. 2. Modèles d'isotherme d'adsorption :

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption [21]. Nous allons voir brièvement les isothermes souvent utilisées pour le cas des extraits de produits naturels :

✚ Isotherme de Langmuir :

Selon les hypothèses suivantes_[21]:

- ✓ Les sites d'adsorption dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous identiques et capables de recevoir chacun une seule molécule adsorbée.
- ✓ Les interactions latérales sont négligées. Chaque site peut se vider et se remplir indépendamment du degré d'occupation des sites adjacents.
- ✓ Les molécules se fixent sur les sites d'adsorption, les molécules sont donc localisées et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quel que soit le taux de recouvrement.

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme :

$$C/\theta = 1/K_{ads} + C$$

θ : est le taux de recouvrement de la surface

C : est la concentration de l'inhibiteur

K_{ads} : est la constante d'équilibre du processus d'adsorption

✚ Isotherme de Temkin :

Les observations expérimentales ont amené les chercheurs à développer d'autres modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption. Temkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement due aux interactions entre particules adsorbées. L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ , les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface_[21].

Ce type d'isotherme est rencontré lorsque le taux de recouvrement varie linéairement avec la concentration (C) de l'inhibiteur.

L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \ln K_{ads} + \frac{1}{\alpha} \ln C$$

✚ Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées, il est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface du solide tout en prenant en compte l'hétérogénéité de la surface du solide (α) et s'exprime par la relation suivante [21] :

$$\ln \theta = \ln K_{ads} + \alpha \ln C$$

α : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K_{ads} et α sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich.

I. 1. 6. 3. Mécanisme d'adsorption de l'extrait de plante :

L'énergie standard d'adsorption et la constante d'adsorption (K_{ads} et ΔG_{ads}°), grandeurs thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier sont reliés par la relation suivante [21] :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln (C_{solvant} \cdot K_{ads})$$

ΔG_{ads}° : Energie standard d'adsorption

R : Constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T : Température en Kelvin.

$C_{solvant}$: Concentration de l'eau dans la solution en $\text{mg L}^{-1} = 10^6$.

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}°) peut être calculée en utilisant l'équation de Van'tHoff [21] :

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT^2}$$

Par intégration, l'équation devient comme suit :

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + A$$

A : constante d'intégration.

La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) est une droite avec une pente $-\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{R}$.

Nous pouvons donc calculer la valeur de $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ de la pente et les valeurs de l'entropie $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ à partir de la relation de Gibbs_[21] :

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$$

$$\text{Alors : } \Delta S_{\text{ads}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} - \Delta G_{\text{ads}}^{\circ}}{T}$$

I. 1. 6. 4. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution d'acier :

Dans le cas de la corrosion en milieu acide, de nombreux auteurs utilisent l'équation d'Arrhenius pour rendre compte de l'effet de la température (**T**) sur la vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion (**ln V_{corr}**) est une fonction linéaire de l'inverse de la température (**1/T**)_[21] :

$$\ln V_{\text{corr}} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

Dans cette relation **E_a** représente l'énergie d'activation apparente et **A** le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.

L'enthalpie d'activation ΔH_a° et l'entropie d'activation ΔS_a° _[21].

$$\ln \frac{V_{\text{corr}}}{T} = \left[\ln \frac{R}{N_a h} + \frac{\Delta S_a^{\circ}}{R} \right] - \frac{\Delta H_a^{\circ}}{RT}$$

Sachant que :

$$N_a = \text{nombre d'avogadro} = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ atomes mol}^{-1}$$

$$h : \text{constante de Planck} = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J.K}^{-1}$$

I. 1. 7. Environnements corrosifs :

Les environnements corrosifs auxquels les inhibiteurs de corrosion s'appliquent sont les suivants_[5] :

I. 1. 7. 1. Les systèmes aqueux :

Les systèmes aqueux sont les plus courants auxquels les inhibiteurs de corrosion sont appliqués. L'eau est un solvant puissant capable de transporter plusieurs ions différents en même temps, donc les exigences pour l'inhibition de la corrosion peuvent varier considérablement selon le type et la quantité d'espèces dissoutes. Néanmoins, il n'y a pas d'inhibiteur universel pour les systèmes aqueux, un inhibiteur qui peut être satisfaisant pour un système peut être inopérant ou même nuisible pour un autre.

Les principaux facteurs qui peuvent être pris en compte dans l'application d'inhibiteurs de corrosion aux systèmes aqueux sont la concentration en sel, le pH, la concentration en oxygène dissous et les concentrations d'espèces interférentes.

I. 1. 7. 2. Les acides forts :

Des concentrations élevées d'acide sont rencontrées dans les procédés de décapage, d'acidification des puits de pétrole et pendant le transport des acides pour une utilisation dans des procédés chimiques. L'acide chlorhydrique de toutes les concentrations nécessite un inhibiteur si de l'acier doit être utilisé. L'utilisation d'un inhibiteur dans les procédés de décapage permet également à l'acide de dissoudre le tartre de l'acier sans attaque appréciable sur le métal.

I. 1. 7. 3. Les systèmes non aqueux :

La corrosion dans les liquides non aqueux tels que les carburants, les lubrifiants et les huiles comestibles est généralement causée par les petites quantités d'eau souvent présentes. L'eau est légèrement soluble dans les produits pétroliers et sa solubilité augmente avec la température. Si un solvant non aqueux est saturé d'eau et que la température est abaissée, une partie de l'eau se séparera pour attaquer tout acier avec lequel elle est en contact.

I. 1. 7. 4. Environnements gazeux :

Les environnements gazeux comprennent l'atmosphère ouverte, la phase vapeur dans les réservoirs, le gaz naturel dans les puits et l'espace vide dans les conteneurs d'emballage. Ici encore, l'eau et l'oxygène sont les principaux agents corrosifs, mais le principal problème de l'inhibition est de transporter l'inhibiteur de la source vers les sites où la corrosion peut se produire.

I. 1. 7. 5. Effet des températures élevées :

La plupart des effets de l'augmentation de la température sont nuisibles à l'inhibition de la corrosion. Le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la température (environ le double pour une augmentation de 15 °C), et cela diminue la tendance des inhibiteurs à adsorber sur les surfaces métalliques. La stabilité thermique des inhibiteurs de corrosion est un facteur très important. La plupart des composés organiques sont instables au-dessus d'environ 200 °C, d'où ils peuvent n'offrir qu'une inhibition temporaire au mieux.

I. 1. 8. Impact économique:

La corrosion est estimée détruit un quart de la production annuelle d'acier dans le monde, ce qui correspond à environ 150 millions de tonnes par an, soit 5 tonnes par seconde. Bien sûr, la corrosion ne se limite pas à l'acier mais affecte tous les matériaux : métaux, polymères

et céramique. C'est le résultat d'interactions chimiques et / ou physiques entre le matériau et son environnement.

La corrosion affecte tous les secteurs de l'économie, du circuit intégré au pont en béton armé. Le coût de la corrosion a été estimé à 4% du produit national brut. Même pour un petit pays comme en Suisse, ce nombre représente plusieurs milliards d'euros par an [6].

Ces chiffres Comprendre :

- ✚ **Les pertes directes** : remplacement de matériaux corrodés et d'équipements ruinés par corrosion ;
- ✚ **Les pertes indirectes** : coût de réparation et perte de production, coût de la prévention, de l'entretien et de la protection contre de la corrosion...etc.
- ✚ **Le coût de la protection contre la corrosion** : utilisation de matériaux résistants à la corrosion plus chers, application de revêtements de surface, systèmes de protection cathodique[3].

I. 2. LES ACIERS

I. 2. 1. Aciers au carbone :

Les aciers au carbone sont définis comme les aciers contenant jusqu'à 2% de C, 1,65% de Mn, 0,60% de Si et 0,60% Cu, sans ajout délibéré d'autres éléments pour obtenir un effet d'alliage désiré. La soudabilité de ces aciers dépend fortement de leurs teneurs en carbone et en manganèse et leurs niveaux d'impuretés [1].

I. 2. 2. Classification :

Les aciers au carbone sont arbitrairement divisés en deux groupes selon la teneur en carbone comme l'illustre le tableau 1 [7].

Tableau 1 : Aciers au carbone classés selon la teneur en carbone.

| Acier en carbone par% | | | |
|-----------------------|-----------|-----------|--------------|
| Faible teneur | doux | moyen | Haute teneur |
| ≤0.15 | 0.15–0.30 | 0.30–0.50 | 0.50–1.00 |
| ≤0. | 0.15–0.35 | 0.35–0.60 | 0.60–1.0 |
| <0.30 | ... | 0.30–0.60 | >0.6 |
| ≤0.30 | ≤0.25 | 0.30–0.60 | 0.60–1.00 |

I. 3. METHODES DE CONTROLE DE LA CORROSION:

Il existe cinq méthodes principales de contrôle de la corrosion :

I. 3. 1. Sélection du matériau :

Chaque métal et alliage a un comportement de corrosion unique qui peut aller de la haute résistance des métaux nobles comme l'or et le platine, à la faible résistance à la corrosion des métaux actifs, comme le sodium et le magnésium. De plus, la résistance à la corrosion d'un métal dépend fortement de l'environnement auquel il est exposé, c'est-à-dire de la composition chimique, de la température, de la vitesse, etc. La relation générale entre la vitesse de corrosion, la corrosivité de l'environnement et la résistance à la corrosion d'un matériau est^[1] :

$$\frac{\text{corrosivité de l'environnement}}{\text{résistance à la corrosion du métal}} \approx \text{taux d'attaque corrosive}$$

I. 3. 2. Revêtements :

Les revêtements pour la protection contre la corrosion peuvent être divisés en deux groupes métalliques et non-métalliques (organiques et inorganiques). Quel que soit le type de revêtement, l'intention est la même, c'est l'isolement du métal des milieux corrosifs.

I. 3. 2. 1. Revêtements métalliques :

Le concept est d'appliquer sur un métal actif un revêtement par un métal plus noble, cela partie d'une grande résistance à la corrosion du métal noble. Alternativement, un métal plus actif peut être appliqué, et dans ce cas le revêtement se corrode préférentiellement au substrat, comme pour le cas d'un système en acier galvanisé, où le zinc se sacrifie en revêtant l'acier et en se corrodant préférentiellement pour protéger l'acier^[1].

I. 3. 2. 2. Revêtements non-métalliques :

Ces revêtements peuvent être soit organique soit inorganique ^[1]:

- ✚ **Organiques** : La principale fonction de ces revêtements est d'isoler le métal de l'environnement corrosif. En plus de former une couche barrière pour étouffer la corrosion, le revêtement peut contenir des inhibiteurs de corrosion.
- ✚ **Inorganiques** : Comprennent les émaux de porcelaine, les revêtements de ciment de silicate, les revêtements de verre et d'autres céramiques résistantes à la corrosion. Ces revêtements servent de barrière contre la corrosion. Certains revêtements en céramique, comme les carbures et les siliciures, sont utilisés pour des applications résistantes à l'usure et à la chaleur.

I. 3. 3. Protection cathodique :

La protection cathodique supprime le courant de corrosion qui provoque des dommages dans une cellule de corrosion et force le courant à circuler vers la structure métallique à protéger. Ainsi, la corrosion ou la dissolution du métal est empêchée. En pratique, la protection cathodique peut être réalisée par deux méthodes d'application, qui diffèrent en fonction de la source de protection. Un système à courant imposé utilise une source d'énergie pour forcer le courant des anodes inertes vers la structure à protéger. Un système sacrificiel-anode utilise des anodes métalliques actives, par exemple du zinc ou du magnésium, qui sont connectés à la structure pour assurer la protection cathodique^[1].

I. 3. 4. Conception :

L'application de principes de conception rationnelle peut éliminer de nombreux problèmes de corrosion et réduire considérablement le temps et les coûts associés à la maintenance et à la réparation de la corrosion. La corrosion se produit souvent dans les espaces morts ou les crevasses où le milieu corrosif devient plus corrosif. Ces zones peuvent être éliminées ou minimisées dans le processus de conception ^[1].

I. 3. 5. Inhibiteurs :

Tout comme certaines espèces chimiques favorisent la corrosion, d'autres espèces chimiques comme les chromates, les silicates et les amines inhibent cette corrosion. Les mécanismes d'inhibition peuvent être assez complexes ^[1].

On peut dire que le domaine des inhibiteurs de corrosion est ancien, cependant il a été seulement développé dans une science mature à la suite des progrès réalisés dans l'électrochimie et les aspects analytiques de surface.

Il est intéressant de noter que les inhibiteurs tels que la colle, la gélatine, et les huiles végétales ont été utilisés pour inhiber la corrosion du fer dans les acides au cours du XIX^e siècle. Éventuellement, ces inhibiteurs sont non toxiques et peuvent être considérés comme des inhibiteurs verts non toxiques pour l'environnement.

Aucune considération de compatibilité environnementale n'a été démontrée en ce qui concerne l'utilisation d'inhibiteurs jusqu'à la période entre 1970-1980. Le succès obtenu à l'avenir dépendra d'une approche équilibrée fondée sur la science fondamentale, la pratique et la considération à l'égard de l'environnement ^[5].

I. 3. 5. 1. Définition :

Il existe un consensus général sur la définition qui est basé sur la définition ISO d'un inhibiteur de corrosion et est que : les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques

qui, lorsqu'ils sont ajoutés en quantités adéquates (de préférence petites) à un système, ils peuvent empêcher la corrosion d'un métal, mais ne montrent pas d'effets néfastes sur les propriétés de ce dernier. L'inhibiteur chimique ajouté au système peut être sous la forme d'un liquide ou de vapeur ou des deux ^[4].

Ces inhibiteurs de corrosion sont des substances solubles qui, ajoutées à la solution agressive, réduisent le taux de corrosion sans participer à la réaction globale. Comme ils ne sont pas des réactifs dans la réaction de corrosion globale, ils sont des catalyseurs négatifs. L'objet des recherches actuelles est de trouver le mécanisme de protection contre la corrosion par des inhibiteurs de corrosion agissant par adsorption sur la surface métallique à partir d'une solution contenant la substance inhibitrice en concentration milli molaire ou même plus petite seulement ^[8].

I. 3. 5. 2. Propriétés :

L'inhibition de la corrosion est un phénomène complexe qui dépend de la formation de couches protectrices sur la surface métallique. Parmi les nombreux facteurs qui affectent la protection est la nature des couches de surface, l'incorporation de l'inhibiteur dans la couche de surface est le plus important. La manière dont l'inhibiteur est incorporé dans la couche de surface conduit à trois types d'inhibition ; à savoir, inhibition de l'interface, inhibition interphase, et revêtement de précipitation ^[5].

I. 3. 5. 3. Types d'inhibiteur :

Les inhibiteurs sont généralement répartis en six classes différentes, comme suite :

a) Inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques constituent une large classe d'inhibiteurs corrosifs qui ne peuvent pas être désignés spécifiquement comme anodique, cathodique ou ohmique. En règle générale, les inhibiteurs organiques affectent toute la surface du métal d'oxydation lorsqu'ils sont présents à des concentrations suffisantes, mais à des degrés variables, en fonction du potentiel du métal, de la structure chimique de la molécule inhibitrice et de la taille de la molécule^[5].

b) Inhibiteurs verts :

Ces dernières années ; de considérables efforts ont été entrepris à la recherche d'inhibiteurs de corrosion plus respectueux des normes environnementales pour substituer ceux issus de la synthèse coûteux et nocifs à l'égard de l'environnement. Les inhibiteurs à base de sels de terres rares ou de molécules organiques (carboxyliques, et hétérocycliques ...) naturelles pourraient être potentiellement efficaces en remplacement des produits synthétiques.

Cependant, pour l'estimation de ce type d'inhibiteur ; deux choses sont à testés : la toxicité, et la biodégradabilité^[7].

I. 3. 5. 4. Techniques pour l'application d'inhibiteurs :

a) Traitement par injection continue :

L'injection continue d'inhibiteurs de corrosion est pratiquée dans les systèmes à passage unique où le traitement par lots ne peut pas être distribué uniformément à travers le liquide. Cette méthode est utilisée pour l'eau de refroidissement à passage unique, les puits de pétrole ou de gaz soulever des puits. Les inhibiteurs sous forme liquides sont injectés avec une pompe d'injection chimique^[9].

b) Traitement par lots :

L'exemple le plus connu de traitement par lots est le système de refroidissement automobile. Une quantité d'inhibiteur est ajouté en même temps pour fournir une protection pendant une période prolongée. Un inhibiteur supplémentaire peut être ajouté périodiquement, ou le liquide peut être drainé et remplacé par une nouvelle alimentation. Dans la plupart des systèmes de refroidissement aérés en circuit fermé, il est important de mesurer la concentration d'inhibiteur occasionnellement pour s'assurer qu'un niveau sécuritaire est maintenu^[9].

Le traitement par lots est également utilisé dans le traitement des puits de pétrole et de gaz. Un inhibiteur est dilué avec un approprié solvant et injecté dans l'anneau des puits à trou ouvert ou dans la tubulure des puits de gaz. Dans cette application, il est important que l'inhibiteur entre en contact avec toutes les surfaces et qu'il persiste. La plupart des puits nécessitent un traitement toutes les deux semaines environ^[9].

c) Traitement par écrasement :

Le traitement de compression est une méthode d'alimentation continue d'un inhibiteur dans des puits de pétrole ou de gaz. Une quantité d'inhibiteur est pompée dans un puits et est suivie par un solvant suffisant pour forcer l'inhibiteur dans la formation, ou l'inhibiteur est mélangé dans l'huile, le solvant aromatique, pompé dans la tubulure et déplacé vers le bas, suivi d'un fluide suffisant pour sur déposer le mélange dans la formation de 3500 à 11 500 litres. L'inhibiteur est absorbé par la formation, à partir de laquelle il s'échappe lentement pour inhiber les fluides produits. La protection appliquée de cette manière est connue durer un an^[9].

d) Traitement par revêtements :

Cette technique a été bien exposée plus haut (voire I. 1. 3. 2. Revêtements).

I. 3. 5. 5. Mécanismes d'inhibition :

a) Inhibiteurs neutralisants :

Les inhibiteurs neutralisants diminuent la corrosivité de l'environnement en diminuant la concentration d'ion d'hydrogène (H^+) du réactif corrosif. Les neutralisants fonctionnent comme contrôleurs de la corrosion causée par les acides, tels que le chlorure d'hydrogène.

Cependant, à cause de tels procédés de séparation comme la distillation, une ou plusieurs de ces espèces acides peut se concentrer dans des zones spécifiques et provoquer une corrosion sévère.

Plusieurs neutralisants sont utilisés dans de nombreuses applications, cela les caractéristiques physiques de chaque le neutralisant détermine son application [9].

b) Inhibiteurs de tournage :

La plupart des inhibiteurs utilisés sont de type formateur de film. Au lieu de réagir avec ou de supprimer une active espèce corrodantes, l'inhibiteurs de tournage fonctionnent en créant une barrière entre le métal et l'environnement. Ils consistent en un ou plusieurs groupes polaires à base d'azote, de soufre ou d'oxygène fixé à la surface métallique par des forces de chimi-sorption ou électrostatiques. Chaque type d'inhibiteur est connu pour être efficace dans des environnements sélectionnés [9].

I. 3. 5. 6. Rappel bibliographique des travaux antérieurs réalisés sur la plante investiguée :

a) Etude phytochimique :

Selon des études antérieures, l'*E. italicum* L. est une plante riche en produits phénoliques, en flavonoïdes et en tanins comme l'illustrent les tableaux 2 [22] et 3 [10].

Tableau 2 : Teneur totale en phénols, flavonoïdes et tanins dans les différents extraits de la partie aérienne de l'*E. italicum* [22].

| Extraits d' <i>E. italicum</i> | Phénoliques (mg/g) | Flavonoïdes (mg/g) | Tanins (mg/g) |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|---------------|
| Chloroforme | 105.22 ± 0.07 | 23.20 ± 0.51 | 79.60 ± 0.18 |
| Et. Acétate | 97.10 ± 0.25 | 24.09 ± 0.60 | 78.18 ± 0.38 |
| Ethanol | 109.15 ± 0.51 | 25.16 ± 0.19 | 75.97 ± 0.34 |
| Acétone | 104.39 ± 0.18 | 24.11 ± 0.06 | 79.43 ± 0.20 |
| Petr. Éther | 93.02 ± 0.38 | 25.03 ± 0.29 | 75.44 ± 0.26 |

Tableau 3 : Teneur totale en phénols, flavonoïdes dans les deux parties aériennes et sous-terre (racines) de l'*E. italicum*_[10].

| Extraits d' <i>E.italicum</i> | Partie de la plante utilisée | Phénols (mg/g) | Flavonoïdes (mg/g) |
|-------------------------------|------------------------------|----------------|--------------------|
| Extrait alcoolique | Feuilles | 11.46 ± 0.08 | 49.42 ± 0.02 |
| | Racines | 19.97 ± 0.01 | 47.11 ± 0.01 |

b) Etude électrochimique sur des plantes de la même famille que l'espèce investiguée :

Le tableau suivant regroupe quelques exemples d'extraits de plantes de la famille Boraginaceae et leurs efficacités inhibitrices dans un milieu acide.

Tableau 4 : Travaux réalisés sur les inhibiteurs à base d'extraits de plantes de la famille Boraginaceae :

| Référence | Inhibiteur | Milieu | C. Critique | Temp | EI _{Moy} |
|-----------|--|--------------------------------------|-------------|-------|-------------------|
| [19] | Extrait méthanolique de <i>l'Heliotropium indicum</i> | HCl 1M | 500 ppm | 30 °C | 83.76 % |
| | | | | 60 °C | 89.41 % |
| | Extrait méthanolique de <i>l'Heliotropium indicum</i> + KI (0,005 M) | HCl 1M | 500 ppm | 30 °C | 90.30 % |
| | | | | 60 °C | 92.49 % |
| [20] | Extrait des feuilles de <i>Cordia sebestena</i> | H ₂ SO ₄ 0,5 M | *50% v/v | 30 °C | 95.79% |
| | Extrait des feuilles de <i>Cordia sebestena</i> + KI (5.0mM) | H ₂ SO ₄ 0,5 M | *50% v/v | 30 °C | 99.09% |

*50% v/v : 50% d'extrait + 50% de solution de H₂SO₄ 0,5 M.

I. 4. RAPPEL BOTANIQUE SUR LA PLANTE :

I. 4. 1. Présentations de la plante :

L'*Echium italicum* est connu pour son utilisation en médecine traditionnelle, ses feuilles sont utilisées comme anti-inflammatoires et antibiotique pour les infections urinaires, ses racines sont employées pour la cicatrisation des plaies et la nervosité, et ses fleurs sont utilisées comme tranquillisants et anxiolytiques_[12].

Cette plante est du genre *Echium*, ce genre a été classé par Linné en 1753^[1]. Inflorescence pyramidale, largement diffusées dans le bas, et florifères dès la base. Ses fleurs sont hérissées extérieurement^[11].

Sa richesse en produits phénoliques et en flavonoïdes ainsi que les bons résultats en inhibition de corrosion, nous a poussés à la choisir pour l'élaboration de notre étude visée.

I.4.2. Distribution :

Cette plante est distribuée dans la région euro-méditerranéenne, l'Asie occidentale, avec une aire concentrée sur les côtes méditerranéennes, les membres de la famille sont moins fréquentés sur le côté pacifique de l'Amérique du Nord et l'Australie.

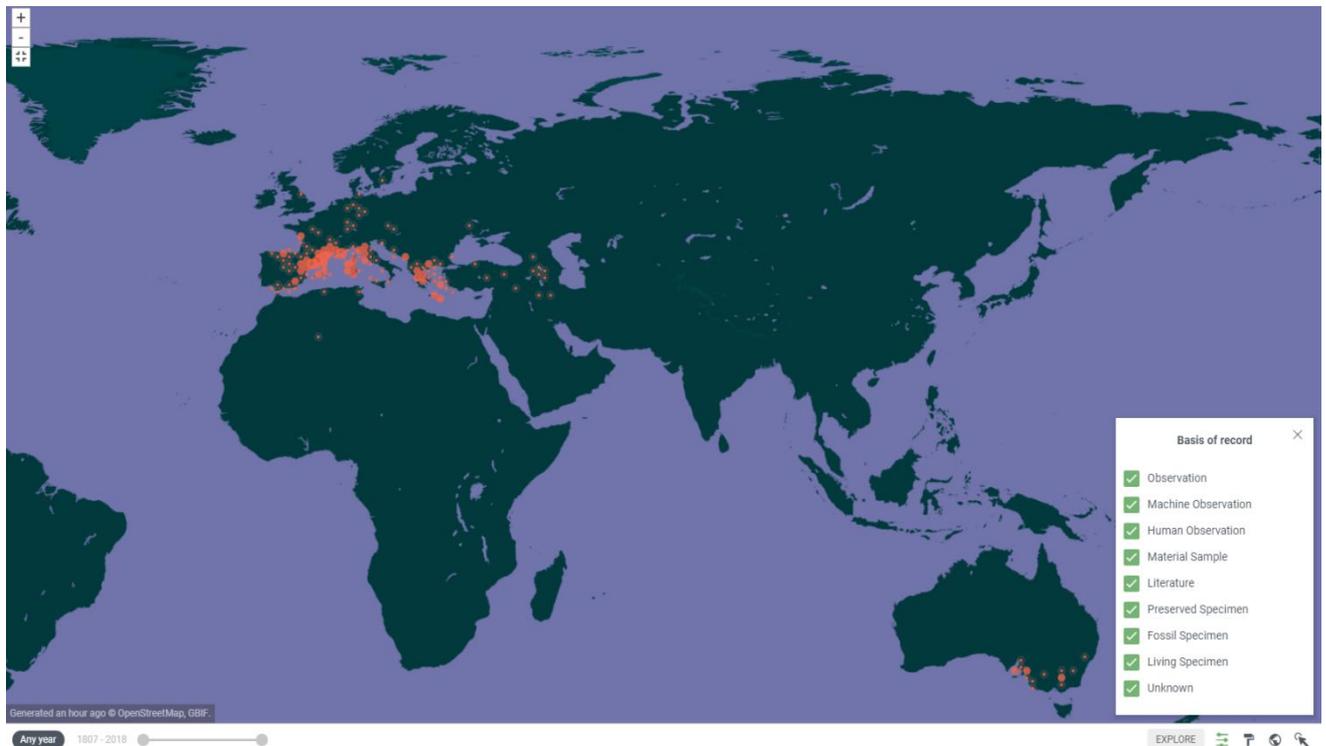


Figure 3 : Distribution géographique mondiale de l'*Echium italicicum*.

Cette carte est basée sur les enregistrements d'occurrence disponibles via le réseau GBIF ^[13].

I. 4.3. Description botanique :

Tableau 5 : Description botanique générales de l'*Echiumitalicum* L. [14].

| |
|--|
| Hauteur : 0,3 à 1 m. |
| Fleur : 14 à 18 mm |
| Floraison : mai à août. |
| Fruit : akènetuberculeux très inégaux |
| Couleur de la fleur : blanche à mauve claire |
| Altitude : 0 - 600 mètres |
| Statut de conservation : bon |

**Figure 4** :Photos de l'*Echiumitalicum* L.[15].**I.4.4.Taxonomie:**

- ✚ **Nom anglaise** : Italian-bugloss, Lady Campbell weed, Pale bugloss , Yellow bugloss.
- ✚ **Nom Français** :Vipérine d'Italie.
- ✚ **Nom italien** :Viperinamaggiore.
- ✚ **Nom Arabic**:زهرة الافعى الإيطالية , ساق الحمامة, ورد لسان الثور[16]

I.4.5. Habitat :

Cette plante demeure dans les champs cultivés assez commun, les pâturages secs et ensoleillés, et les bords de routes^[17].

I.4.6. Classification :

Tableau 6 : Classification botanique de l'*Echium italicum* L.^[18].

| | |
|---------|---------------------------|
| Classe | <i>Magnoliopsida</i> |
| Ordre | <i>Lamiales</i> |
| Famille | <i>Boraginaceae</i> |
| Genre | <i>Echium</i> |
| Espèce | <i>Echium italicum</i> L. |

Références bibliographiques

- [1] Davis, J. R. (Ed.). (2000). Corrosion: Understanding the basics. ASM International. P 2-8, 10.
- [2] Kuznetsov, Y. I., Thomas, J. G. N., & Mercer, A. D. (1996). Organic inhibitors of corrosion of metals. Springer Science & Business Media. P 8-10.
- [3] Elsener, B. (Ed.). (2001). Corrosion inhibitors for steel in concrete: state of the art report (Vol. 773). Maney Pub. P 1-2.

- [4] Audisio, S., & Béranger, G. (2010). Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels. PPUR Presses polytechniques. P40.
- [5] Bahadori, A. (2014). Corrosion and Materials Selection: A Guide for the Chemical and Petroleum Industries. John Wiley & Sons. P128-141.
- [6] Craig, B. D., & Anderson, D. S. (1995). Handbook of Corrosion Data: ASM International. Materials Park, OH. P 1-7.
- [7] Sastri, V. S. (2012). Green corrosion inhibitors: theory and practice (Vol. 10). John Wiley & Sons. P24-27.
- [8] Kaesche, H. (2012). Corrosion of metals: physicochemical principles and current problems. Springer Science & Business Media. P 1-4.
- [9] Bahadori, A. (2014). Corrosion and Materials Selection: A Guide for the Chemical and Petroleum Industries. John Wiley & Sons. P 128-141.
- [10] Eruygur, N., YILMAZ, G., & ÜSTÜN, O. (2012). Analgesic and antioxidant activity of some *Echium* species wild growing in Turkey. *FABAD J. Pharm. Sci.*, 37(3), 151-159.
- [11] Quezel, P., Santa, S., & Schotter, O. (1962). Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales-v. 1-2.
- [12] Réus, G. Z., Abelaira, H. M., Sanacora, G., & Quevedo, J. (2017). Ketamine and Glutamate Receptor Compounds: Exploring Biomarkers and Mechanisms Related to Rapid Antidepressant Action. *Frontiers in Drug Discovery: The Search for Antidepressants - An Integrative View of Drug Discovery*, 2, 177-200. P 372-374.
- [13] <https://www.gbif.org/species/2925889>
- [14] <https://quelle-est-cette-fleur.com/Fiches-botaniques/Fiche-espece-viperine-ital.php>
- [15] <https://plants.usda.gov/core/profile?symbol=ECHIU>
- [16] <http://www.tela-botanica.org/bdtx-nn-23513-synthese> <http://quelle-est-cette-fleur.com/Fiches-botaniques/Fiche-espece-viperine-ital.php>
- [17] <http://luirig.altervista.org/flora/taxa/index1.php?scientific-name=echium+italicum>
- [18] <https://plants.usda.gov/java/ClassificationServlet?source=display&classid=ECHIU>
- [19] Sharma, K., & Sharma, J. (2016). Extract of *Heliotropium Indicum* as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Medium.
- [20] Ezeoke, A. U., Obi-Egbedi, N. O., Adeosun, C. B., & Adeyemi, O. G. (2012). Synergistic effect of leaf extracts of *Cordia sebestena* L. and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(1), 5339-5355.
- [21] N. DJEDDI. (2016). thèse de Doctorat, université Tébessa.
- [22] Bošković, I. D., Đukić, D. A., Mašković, P. Z., & Mandić, L. G. (2017). Phytochemical composition and biological activity of *Echium italicum* L. plant extracts.

Chapitre II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Sommaire

| | |
|--|----|
| II. 1. MATRIAL VÉGÉTALE | 22 |
| II. 1.1. Collecte de la plante..... | 22 |
| II. 1. 2. Extraction des polyphénols..... | 22 |
| II. 2. DÉTERMINATION DE L'ACTIVITÉ ANTIOXYDANTE | 24 |
| II. 2. 1. Modèle de réactions d'antioxydant | 24 |
| II. 2. 1. 1. Modèle de réactions de transfert d'atomes d'hydrogène (HAT) | 24 |
| II. 2. 1. 2. Modèle de réactions de transfert d'électron unique (UET) | 24 |
| II. 2. 2. Dosage du pouvoir de réduction de fer par la méthode de FRAP | 25 |
| Protocole opératoire | 25 |
| II. 2. 3. Piégeage du radicalaire libre 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH') | 25 |
| Protocole opératoire | 26 |
| Calcul des IC50 | 27 |
| II. 3. MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE LA CORROSION DU MÉTAL DANS UN MILIEU ACIDE | 27 |
| II. 3. 1. Introduction | 27 |
| II. 3. 2. Méthode de perte en poids | 27 |
| II. 3. 3. Méthodes électrochimiques | 28 |
| II. 3. 3. 1. Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert | 28 |
| II. 3. 3. 2. Courbes de polarisation | 30 |
| II. 3. 3. 3. Méthode de résistance à la polarisation électrochimique | 31 |
| Références bibliographiques | 34 |

II. 1. MATRIAL VÉGÉTALE :

II. 1.1. Collecte de la plante :

La collecte de la plante a été effectuée pendant sa période de floraison au mois de Mai 2017), durant la matinée, de la région Eddir de la wilaya. (Nord-est de Tébessa). Elle a été ensuite séchée à l'ombre à température ambiante pendant 1 mois. Son identification a été faite par **Madame SorrayHioun** (Botaniste à l'université de Tébessa).

II.1.2.Extraction des polyphénols :

L'extraction des polyphénols a été effectuée par macération à froid dans 500 mL d'un mélange méthanol-eau (70:30) pendant 24 heures, 700 g de la matière végétale broyée. Les filtrats obtenus ont été évaporés à pression réduite à 50 °C, et l'opération a été répétée trois fois pour augmenter le rendement d'extraction.

Le schéma 1 illustre le protocole opératoire ainsi que les différents solvants employés pour l'obtention des différents extraits voulus.

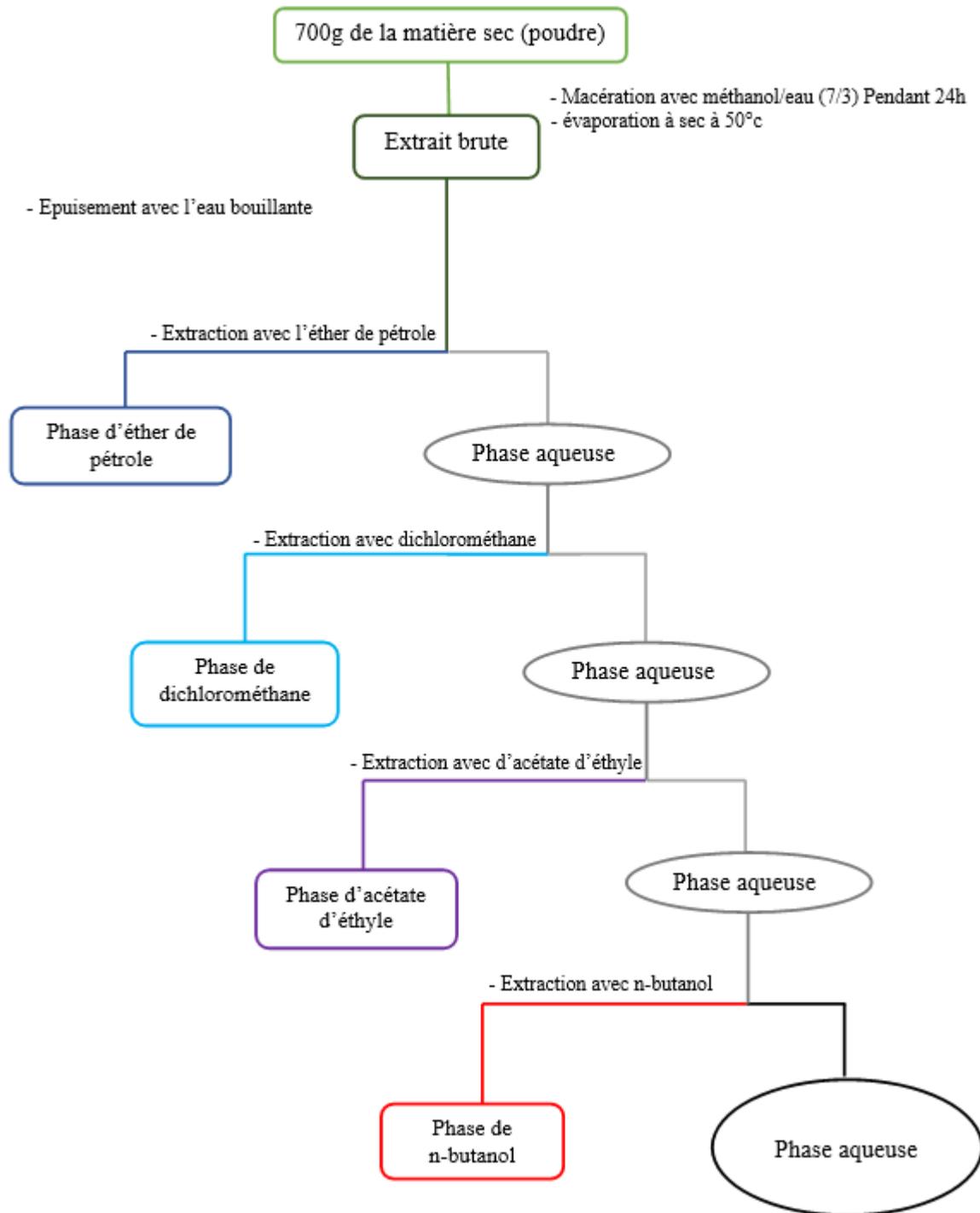


Schéma1 :Les étapes de fractionnement des polyphénols.

II.2. DÉTERMINATION DE L'ACTIVITÉ ANTIOXYDANTE :

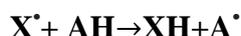
Une description complète des méthodes les plus fréquemment utilisées pour déterminer l'activité antioxydant pour les extraits de plantes, est donnée dans ce qui suit. Les méthodes sont classées en deux catégories, selon le type d'évaluation visé^[1].

Les tests peuvent être divisés en deux catégories principales selon différents mécanismes de réaction :

II. 2. 1. Modèle de réactions d'antioxydant :

II. 2. 1. 1. Modèle de réactions de transfert d'atomes d'hydrogène (HAT) :

Ce modèle est basé sur le transfert d'atomes d'hydrogène, la réaction peut être représentée comme suit :



X^{\bullet} : Radical libre,

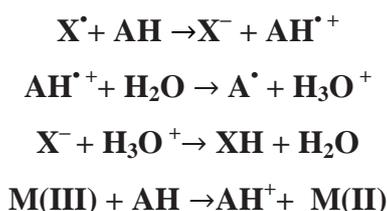
AH : Tout composé antioxydant présumé capable d'agir comme donneur d'atomes d'hydrogène.

Ce modèle peut être utilisé pour l'évaluation du piégeage des radicaux libres par les antioxydants comme les radicaux oxygénés comme dans les techniques suivantes :

- ✓ Dosage de la capacité d'absorption du radical oxygéné (ORAC),
- ✓ Dosage de la capacité antioxydante à piéger les radicaux totaux (TEAC).

II. 2. 1. 2. Modèle de réactions de transfert d'électron unique (UET) :

Ce modèle est basé sur le transfert d'un électron unique comme l'exprime les équations suivantes :



X^{\bullet} : Radical libre,

AH : Tout antioxydant présumé capable de transférer un électron,

M : Métal capable d'initier une réaction en chaîne.

Il peut être utilisé pour mesurer la capacité d'antioxydants à piéger les radicaux libres par l'un des dosages suivant :

- ✓ Dosage du paramètre antioxydant de piégeage des radicaux totaux (TEAC),
- ✓ Dosage du pouvoir antioxydant réducteur de fer (FRAP),

- ✓ Dosage du pouvoir antioxydant de piégeage du radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH)_[1].

II. 2. 2. Dosage du pouvoir de réduction de fer par la méthode deFRAP :

Ce dosage est un outil sensible et rapide de contrôle qui fournit des résultats hautement reproductibles de l'activité antioxydante totale des fluides biologiques. Le dosage par cette méthode convient au plasma et aux extraits aqueux, aux aliments entiers, aux herbes.

Cette technique mesure la capacité antioxydante par la réduction du complexe ferrique 2,4,6-tripyridyl-s-triazine au complexe ferreux bleu _[2].

Protocole opératoire :

Le protocole expérimental utilisé est celui de YILDIRIM, MAVI, et KARA où : 0,5 mL de l'échantillon à différentes concentrations, est mélangé avec 1,25 mL d'une solution tampon de phosphate à 0.2 M (pH= 6,6) et 1,25 mL d'une solution de ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ à 1%. Le tout est incubé à 50°C pendant 20 min, puis refroidi à température ambiante. 2,5 mL d'acide trichloroacétique à 10% sont ajoutés pour stopper la réaction, et les tubes sont centrifugés à 3000 pendant 10 min. 1,25 mL du surnageant sont ajoutés à 1,25 mL d'eau distillée et 250 µL d'une solution de chlorure de fer $[FeCl_3(H_2O)_6]$ à 0,1%. La lecture des absorbances se fait à 700 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV contre un blanc préalablement préparé de la même manière sauf qu'on remplace l'extrait par de l'eau distillée_[3].

II. 2. 3. Piégeage du radical libre 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH[•]) :

Le test de piégeage de DPPH[•] mesure les propriétés antioxydantes des composés en référence à leur capacité à piéger le radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH[•]). Le DPPH[•] est un radical libre très stable et disponible dans le commerce, capable d'accepter un électron ou un atome d'hydrogène créant la molécule diamagnétique DPPH (non radicalaire). Le radical absorbe la lumière visible à 515 nm apparaissant rouge-violet mais quand est mélangé avec une solution protique, la forme réduite (non radicalaire) est générée avec la perte de la couleur violette et l'apparition de la couleur jaune pâle (figure 1).

Au début des travaux sur le DPPH, les chercheurs ont conclu que la réaction produisait le transfert d'un atome d'hydrogène entre le radical et la solution. En fait, la réaction commence avec un transfert d'électrons alors que l'abstraction de l'atome d'hydrogène est une réaction secondaire lente se produisant seulement dans les solvants forts acceptant la liaison hydrogène tels que le méthanol et l'éthanol_[4].

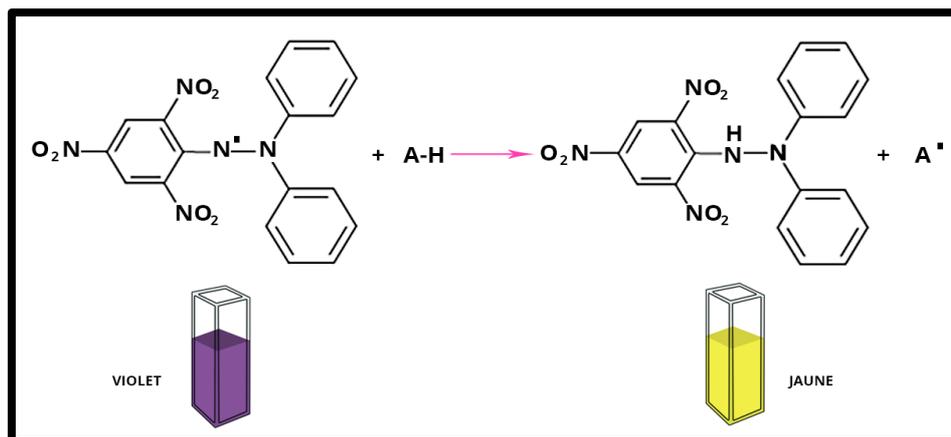


Figure 1 : Principe de piégeage des radicaux libres de DPPH.

✚ Protocole opératoire :

La méthode est réalisée par un test anti-radicalaire contre le DPPH[•] mesuré au spectrophotomètre UV-VIS selon le protocole décrit dans la littérature_[3]. On introduit 3 mL d'une solution méthanolique de DPPH[•] (0,04 mg/ml) dans un tube à essai sec et stérile. 100 µl de solutions des extraits de la plante étudiée sont ajoutés et le mélange est vigoureusement agité pendant 30 secondes à l'aide d'un vortex. Après une incubation de 30 mn à température ambiante et à l'abri de la lumière, les absorbances sont mesurées à 517 nm contre un blanc qui contient 100 µl de méthanol et 3 ml de solution DPPH[•].

L'évaluation de l'activité anti-radicalaire est exprimée en pourcentage selon la relation suivante :

$$\% \text{ d' inhibition} = \left(\frac{\text{Abs 1} - \text{Abs 2}}{\text{Abs 1}} \right) \times 100$$

Abs1 : Absorbance du contrôle,

Abs2 : Absorbance de l'extrait.

Les résultats expérimentaux sont exprimés selon la moyenne des valeurs pour un triplicata d'essais.

Une cinétique de réactions d'extrait butanolique des feuilles et des racines de *Echium italicum* L. et de l'acide ascorbique avec le DPPH[•] a été inscrite à chaque concentration mesurée. Des courbes des concentrations d'extraits butanoliques (feuilles et racines) de *E. italicum* L. et de l'acide ascorbique, en fonction des pourcentages du DPPH[•] inhibés, ont été tracées, et ceux notées à la fin des réactions ont été utilisées afin d'obtenir l'index IC₅₀. Ce paramètre est défini comme la concentration d'antioxydant requise pour diminuer de 50% de la concentration initiale du DPPH[•].

✚ Calcul des IC50 :

IC50 (concentration inhibitrice de 50%), est la concentration de l'échantillon testé, nécessaire pour réduire 50% de la quantité initiale de radicaux DPPH^{*}.

L'acide ascorbique est utilisé comme contrôle positif, dans les deux méthodes de l'évaluation de l'activité antioxydant (DPPH^{*})_[5].

L'activité anti-radicalaire est estimée selon l'équation ci-dessous :

$$\text{L'activité anti-radicalaire} = \frac{\text{Abs contrôle} - \text{Abs échantillon}}{\text{Abs contrôle}} \times 100$$

Sachant que : Abs contrôle = l'absorbance de l'acide ascorbique.

II. 3.MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE LA CORROSION DU MÉTAL DANS UN MILIEU ACIDE :

II. 3.1.Introduction :

Pour l'évaluation de la corrosion des métaux et des alliages ; trois méthodes devinant être employées :

- ✚ La méthode de perte en poids ou gravimétrique,
- ✚ La méthode d'extrapolation de Tafel électrochimique,
- ✚ La méthode de résistance à la polarisation électrochimique.

Les deux dernières méthodes sont des tests de corrosion électrochimiques basés sur la conversion du courant de la corrosion à la perte en masse des métaux et des alliages métalliques.

II. 3.2. Méthode de perte en poids :

Avec cette méthode le métal doit être immergé plusieurs semaines ou même plusieurs mois pour obtenir un changement de poids mesurable. Pendant ce temps, l'environnement corrosif et donc le taux de corrosion peut changer, et de ce fait on aura des taux moyens de corrosion. Cependant, les tests électrochimiques peuvent être réalisés en quelques minutes, et permettent d'estimer les taux de corrosion instantanés (ICRs) qui se produisent pendant les fluctuations métalliques dans les environnements corrosifs pendant les essais gravimétriques.

La méthode gravimétrique donnera ainsi le taux de corrosion provenant des essais électrochimiques _[6]. En termes de mesures de perte en poids, ces taux (Δm) ont été calculés selon l'équation suivante :

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

Où m_1 : est la masse de l'échantillon avant l'essai de corrosion,

m_2 : est la masse de l'échantillon après l'essai de corrosion.

La vitesse de corrosion (V_{corr}) est définie comme une perte en masse par unité de surface et de temps, exprimée en ($g.cm^{-2}.h^{-1}$) par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t}$$

Où Δm :est la perte en masse en mg,

S : surface totale de l'échantillon en cm^2 ,

t: temps d'immersion d'échantillon dans la solution par heure.

D'un point de vue pratique, il est important de savoir comment une protection efficace contre la corrosion d'un métal peut être obtenue par ajouter un inhibiteur à l'environnement agressif.

Le taux de recouvrement de la surface θ est défini pour la relation suivante :

$$\theta = \left(\frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \right)$$

Il est d'usage d'indiquer le degré d'inhibition au moyen de l'efficacité inhibitrice, défini par la relation suivante :

$$EI (\%) = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \times 100$$

EI % : est l'efficacité inhibitrice,

V_{corr}° : La vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur,

V_{corr}^{inh} : La vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

II.3.3. Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques disponibles pour les essais de corrosion au niveau de notre laboratoire pédagogique sont : la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance.

Parmi ces méthodes électrochimiques, la méthode de polarisation potentiodynamique en régime permanent est la méthode la plus fiable et la plus couramment utilisée pour estimer les taux de corrosion^[7].

II. 3.3.1. Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert :

Le potentiel de corrosion en circuit ouvert désigné aussi par potentiel d'abandon ou

potentiel libre, est une technique simple de la grandeur électrochimique la plus rapide à mesurée. Elle apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte.

L'expérience consiste simplement à mesurer le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence sans appliquer de courant. En effet, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence.

Lorsqu'aucun courant ne circule à travers l'électrode de travail, la détermination du potentiel de corrosion à courant nul est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution avec le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode. Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu et de sa température, et de la concentration [12].

Le suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert nous donne également une indication sur le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur [8]. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [9].

Les courbes de la figure 2 illustrent les différents cas.

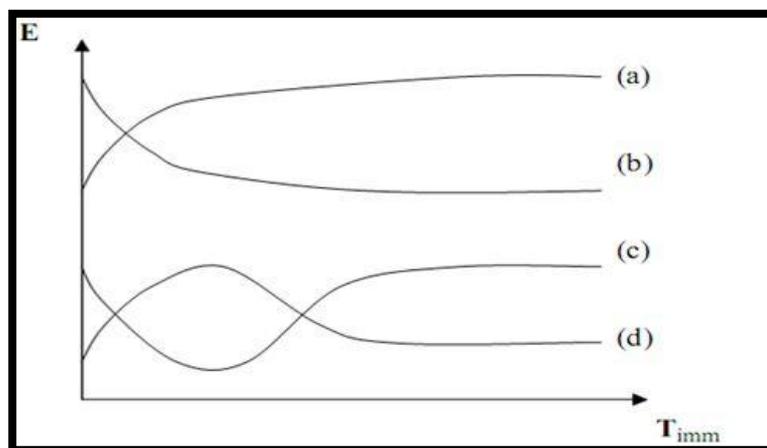


Figure 2 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion. [10]

(a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation ;

(b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble ;

(c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque ;

(d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion. [10]

II. 3.3.2. Courbes de polarisation :

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique comparable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}) [7].

Les courbes $i = f(E)$ (essais potentiodynamiques) sont déterminées donc en appliquant un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité de courant correspondante qui circule entre l'électrode du travail et l'électrode auxiliaire pour chaque valeur de potentiel. La densité de courant de corrosion, désignée i_{corr} , peut être alors déterminée graphiquement à l'aide des droites de Tafel (Figure 3).

Les courbes de polarisation stationnaires (courant-tension) permettent aussi d'appréhender la formation de films inhibiteurs. En effet, la présence d'un film peut se caractériser sur ces courbes par la diminution de la densité de courant de corrosion sur un large domaine de potentiel [7].

Cette méthode nécessite l'utilisation d'un montage comprenant trois électrodes :

- ✓ Une électrode de travail,
- ✓ Une électrode de référence (Electrode au Calomel Saturé : ECS),
- ✓ Une électrode auxiliaire.

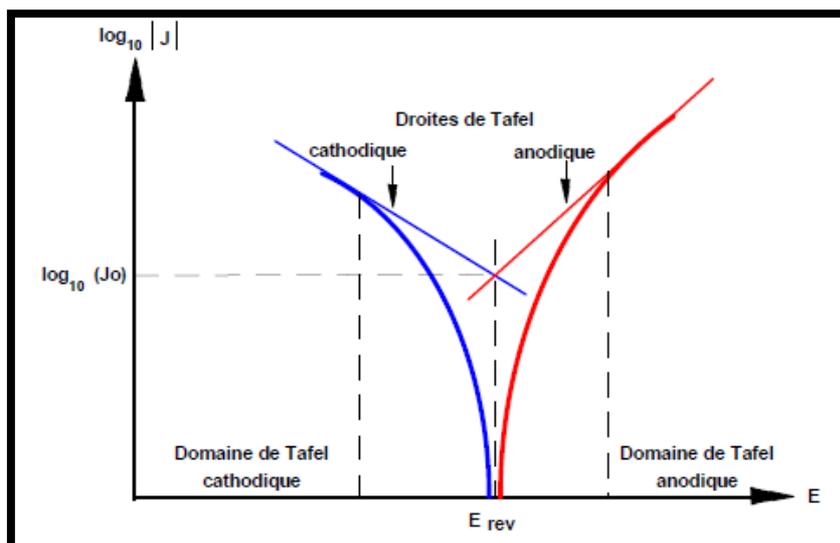


Figure 3 : Courbes de polarisation expérimentale pour le fer immergé dans l'acide chlorhydrique avec différentes concentrations.

Le potentiel de corrosion E_{corr} et le taux de corrosion i_{corr} sont indiqués pour le fer dans une solution d'HCl à 1 M par la méthode de Tafel_[11].

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations_[11] :

- ✓ Leurs principes reposent essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupant chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.
- ✓ Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- ✓ Les courbes $i = f(E)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en potentiel, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable_[10].

II. 3.3.3. Méthode de résistance à la polarisation électrochimique :

Les techniques électrochimiques qui ont été considérées jusqu'ici dans ce texte ont été des techniques à courant continu. La méthode de résistance à la polarisation électrochimique utilise le courant alternatif (AC).

L'impédance AC a été utilisée pour étudier l'interface métal / solution, les films d'oxyde et les traitements de surface, ainsi que le comportement de corrosion dans les cas de revêtements organiques_[7].

Processus de relaxation :

La technique d'impédance en courant alternatif également appelée spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est analogique à la spectroscopie conventionnelle, dans laquelle le système affiche une réponse à une fréquence caractéristique à une perturbation appliquée. Dans l'EIS, comme on le verra plus tard, les diagrammes de la partie imaginaire de l'impédance par rapport au logarithme de la fréquence produisent un pic, analogue aux observations habituelles dans d'autres types de spectroscopie_[7].

✚ En pratique :

La mesure d'impédance consiste à surimposer au potentiel de corrosion, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude, il en résulte alors une réponse en courant sinusoïdal ΔI et l'impédance n'est que $\Delta E / \Delta I$.

Ces impédances sont souvent présentés dans le plan complexe de Nyquist. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe (figure 4).

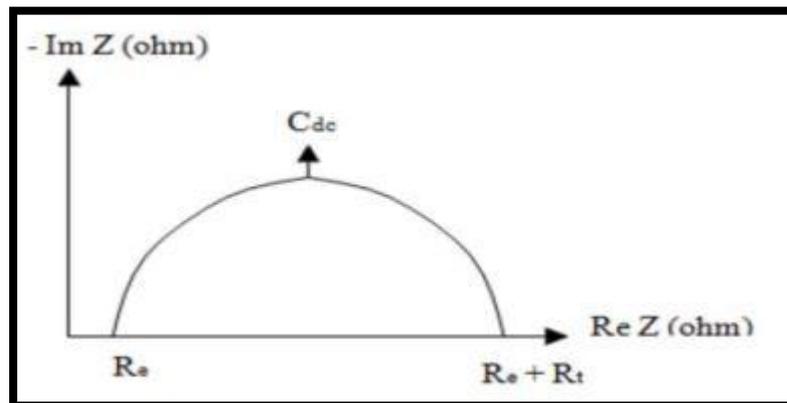


Figure 4 : Le plan complexe de Nyquist_[7].

L'exploitation du diagramme obtenu à partir de l'expression d'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- ✓ La résistance de la solution (R_s) = (R_e),
- ✓ La résistance de transfert de charges (R_{tc}),
- ✓ La capacité de double couche (C_{dc}).

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par modélisation au spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simple (Résistance, capacité, inductance...).

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels_[10].

L'instrumentation d'impédance (AC) est un outil standard dans le laboratoire de corrosion moderne. Pas seulement ces systèmes sont-ils entièrement automatisés par le

contrôle informatique, mais un logiciel approprié est également disponible pour l'analyse des données. L'impédance (AC) a été appliquée avec succès aux problèmes impliquant l'interface métal / solution, l'inhibition de la corrosion, l'anodisation et les traitements de surface, ainsi que le comportement à la corrosion des revêtements organiques^[7].

Références bibliographiques

- [1] Giardi, M. T., Rea, G., & Berra, B. (Eds.). (2011). Bio-Farms for Nutraceuticals: Functional Food and Safety Control by Biosensors (Vol. 698). Springer Science & Business Media. P 241-247.
- [2] Nesaretnam, K., & Packer, L. (Eds.). (2001). Micronutrients and Health: Molecular Biological Mechanisms. The American Oil Chemists Society. P 12
- [3] Yıldırım, A., Mavi, A., & Kara, A. A. (2001). Determination of antioxidant and antimicrobial activities of *Rumex crispus* L. extracts. Journal of agricultural and food chemistry, (8), 4083-4089. P 49
- [4] I. T. Johnson, Gary Williamson. (Jan 4, 2010). Phytochemical Functional Foods, aocspress, P 331-332.
- [5] R. Ismaili, S. Houbairi. (April 2017). Etude De L'Activité Antioxydante Des Huiles Essentielles De Plantes Aromatiques Et Médicinales Marocaines, European Scientific Journal.
- [6] Korkin, A., Goodnick, S., & Nemanich, R. (Eds.). (2015). Nanoscale Materials and Devices for Electronics, Photonics and Solar Energy. Springer. P 133, 134
- [7] E. McCafferty. (Jan 4, 2010). Introduction to Corrosion Science, Springer Science & Business Media, P 148, 149, 150
- [8] E. Schashle. (1973). Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors, Corrosion, inhibitors, NACE Internationale, Houston, TX, P 28.
- [9] W. Durnie, R. D. Marco, A. Jefferson et B. Kinsella, (1999). J. electrochem. Soc, 146, 1751
- [10] N. DJEDDI, (2016) thèse de Doctorat, université Tébessa.
- [11] http://insa-corrosion.over-blog.com/pages/Droites_de_Tafel-4323134.html
- [12] A. Zendaouil. (Juin 2005). Caractérisation de deux états structuraux d'anodes réactives à base de zinc et d'aluminium, ENP, P 14-40.

Chapitre III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Sommaire

| | |
|---|----|
| III. 1. RENDEMENTS DE L'EXTRACTION | 34 |
| III. 2. EVALUATION DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTES | 35 |
| III. 2. 1. Réduction du fer par la méthode de FRAP | 35 |
| III. 2. 2. Piégeage du radical libre DPPH' | 36 |
| III. 2. 2. 1. Détermination de la concentration inhibitrice IC50 | 37 |
| III. 2. 2. 2. L'étude cinétique de la réaction | 40 |
| III. 3. ETUDE DE L'ACTION ANTICORROSION | 44 |
| III. 3. 1. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait d' <i>E. italicum L.</i> | 45 |
| III. 3. 1. 1. Préparation des échantillons | 45 |
| III. 3. 1. 2. Préparation de la solution | 45 |
| Rinçage..... | 46 |
| III. 3. 2. Mesures de perte de poids gravimétrique..... | 46 |
| III. 3. 3. Modèles d'isothermes d'adsorption d'extrait butanolique de <i>l'Echium italicum L.</i> .. | 50 |
| III. 3. 4. Mécanisme d'adsorption | 53 |
| III. 3. 5. Paramètres thermodynamique relatifs à la dissolution de l'acier API5 L- X60 dans la solution HCl 1M..... | 55 |
| III. 3. 6. Méthodes électrochimiques | 57 |
| III. 3. 6. 1. Suivi du potentiel en circuit ouvert | 57 |
| III. 3. 6. 2. Courbe intensité-potentiel | 58 |
| III. 3. 6. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) | 60 |
| III. 3. 7. Effet de la température | 62 |
| III. 3. 8. Circuit électrique équivalent (CCE) | 68 |
| III. 3. 9. Conclusion | 70 |
| Références bibliographiques: | 72 |

III. 1. RENDEMENTS DEL'EXTRACTION :

L'épuisement des deux parties aérienne et souterraine de l' *Echium italicum L.*, par des solvants de polarités croissantes a permis d'obtenir en plus de l'extrait brut et autres extraits différents : étherique, dichlorométhanique, celui d'acétate d'éthyle, butanolique, et l'extrait aqueux. Ces extraits ont été obtenus suivant le schéma d'extraction décrit dans le chapitre II.

Les rendements des extraits obtenus sont exprimés en pourcentage de masse d'extrait par rapport à la masse de matière végétale sèche, les plus élevés ont été observés avec l'extrait n-butanol pour les deux parties étudiées avec 5.83 % (feuilles) et 3.39 % (racines), alors que les autres phases extraites ont été obtenus avec des rendements modérés.

Ces rendements sont regroupés dans le tableau 1 et illustrés sur la figure 1.

Tableau1 : Rendement d'extraction des extraits phénoliques de la plante *Echium Italicum L.*

| Plante <i>E. italicum L</i> | | |
|-----------------------------|----------|---------|
| Phase | Feuilles | Racines |
| Brute | 3.53 % | 9.43 % |
| Ether de pétrole | 2.34 % | 1.09 % |
| Dichlorométhane | 5.68 % | 0.3 % |
| Acétate d'éthyle | 2.23 % | 0.6 % |
| n-butanol | 5.83 % | 3.39 % |
| Aqueuse | 27.67 % | 22.3 % |

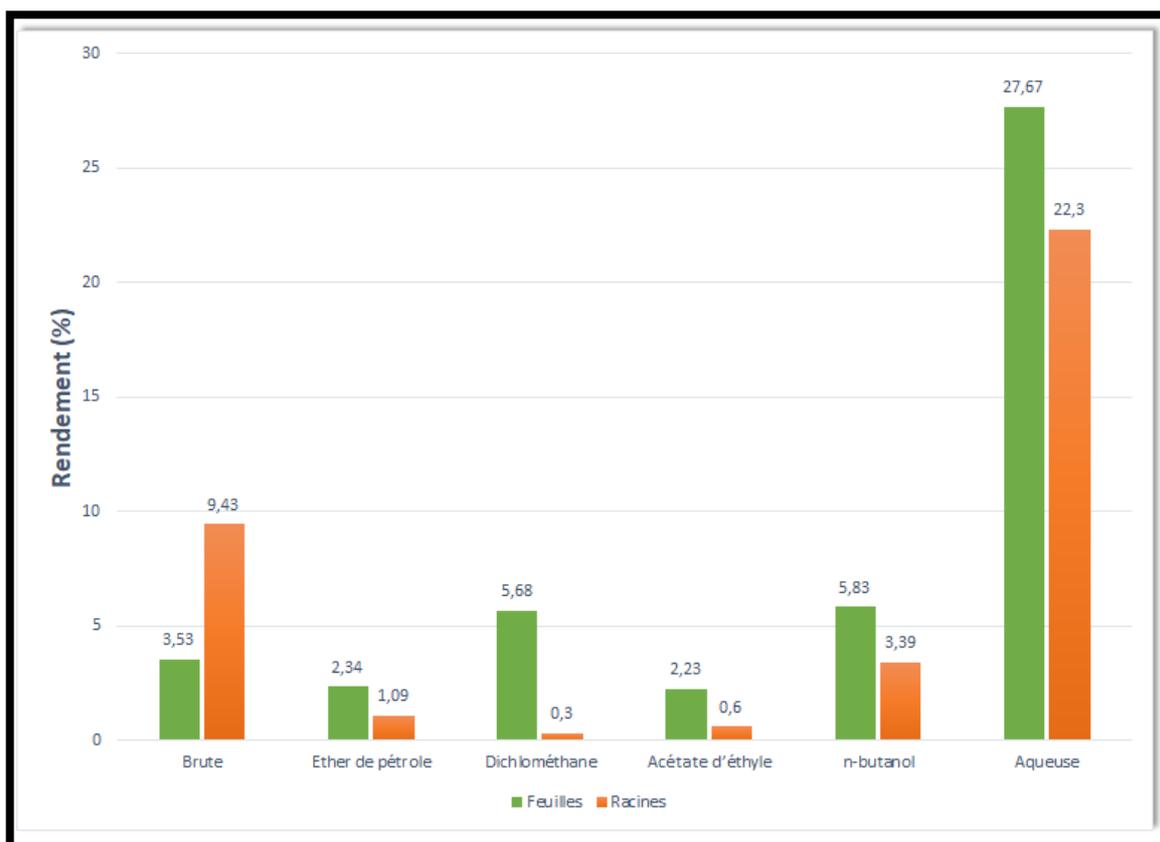


Figure 1 : Rendements des extraits obtenus à partir des deux parties de l'*Echium italicum L.*

III. 2.EVALUATION DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTES :

III. 2. 1. Réduction du fer par la méthode de FRAP :

Cette méthode est basée sur la capacité de nos extraits à réduire le fer ferrique Fe^{3+} en fer ferreux Fe^{2+} . D'après les résultats obtenus on remarque que la capacité de réduction du fer est proportionnelle à l'augmentation de la concentration de l'extrait ce qui concorde avec la littérature [1].

Les résultats des différents extraits de chaque partie de la plante (feuilles et racines), nous ont permis de tracer les courbes pour chaque extrait (Figure 2).

Comme les montrent les deux graphes, on a constaté que :

- ✚ En épargnant les deux extraits d'acétate d'éthyle, les autres extraits ont présentés une diminution proportionnelle de la réduction du fer par rapport aux concentrations utilisées,
- ✚ En générale, les extraits de racines ont montrés un pouvoir réducteur du fer nettement plus important que celui des feuilles,
- ✚ Tous les extraits des deux parties de la plante ont présentés des activités antioxydantes

nettement inférieures à celles de la référence (acide ascorbique et l'acide gallique),

- ✚ Pour les deux parties, l'extrait brut a montré un effet réducteur plus grand, suivi par l'extrait butanolique puis celui du dichlorométhane. Le pouvoir de réduction des extraits d'éther de pétrole et aqueux ont été moyennement actif.

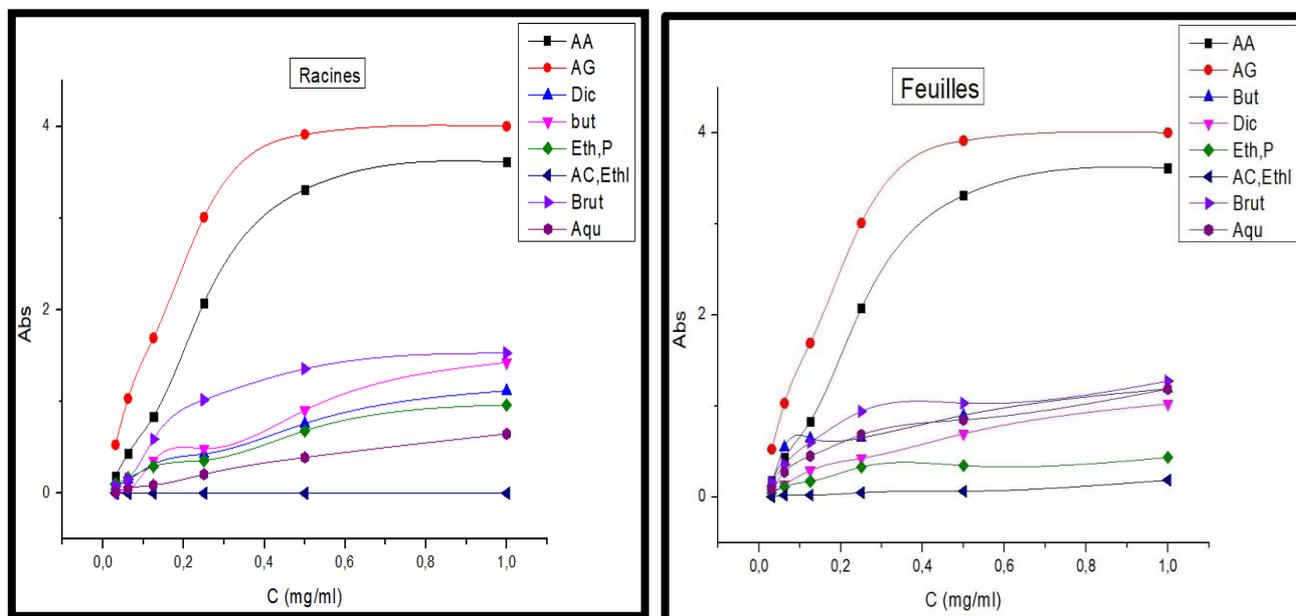


Figure 2 : Pouvoir réducteur des extraits des feuilles et des racines de *Echium italicum L.* en comparaison avec celui de l'acide ascorbique et de l'acide gallique.

III. 2. 2. Piégeage du radical libre DPPH[•] :

Les résultats obtenus à partir des concentrations que nous avons testés (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 mg/mL) sur tous les extraits des deux parties de la plante étudiée ont présentés des pourcentages d'inhibitions du radical libre DPPH relativement élevés en comparaison avec ceux de l'acide ascorbique.

Ces résultats sont illustrés sur les figures 3 et 4 pour les extraits des feuilles et des racines de *Echium italicum L.* successivement.

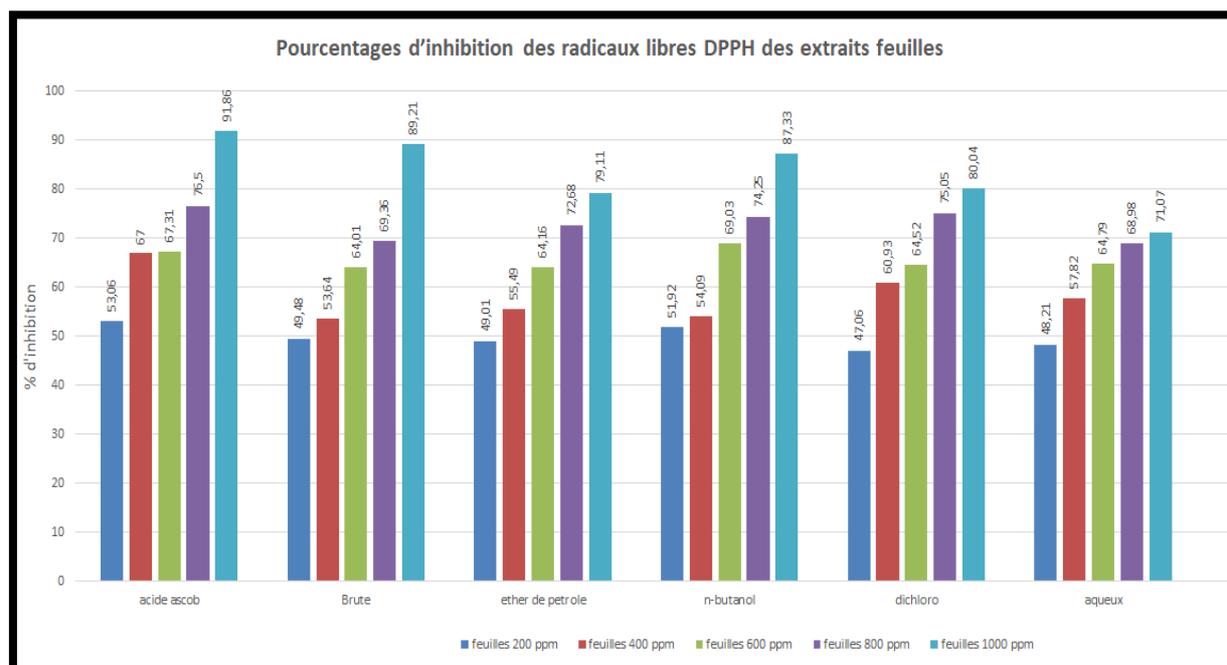


Figure3 : Pourcentage d'inhibition du radicale libre DPPH^{*} par les extraits des feuilles de *Echium italicum L.*

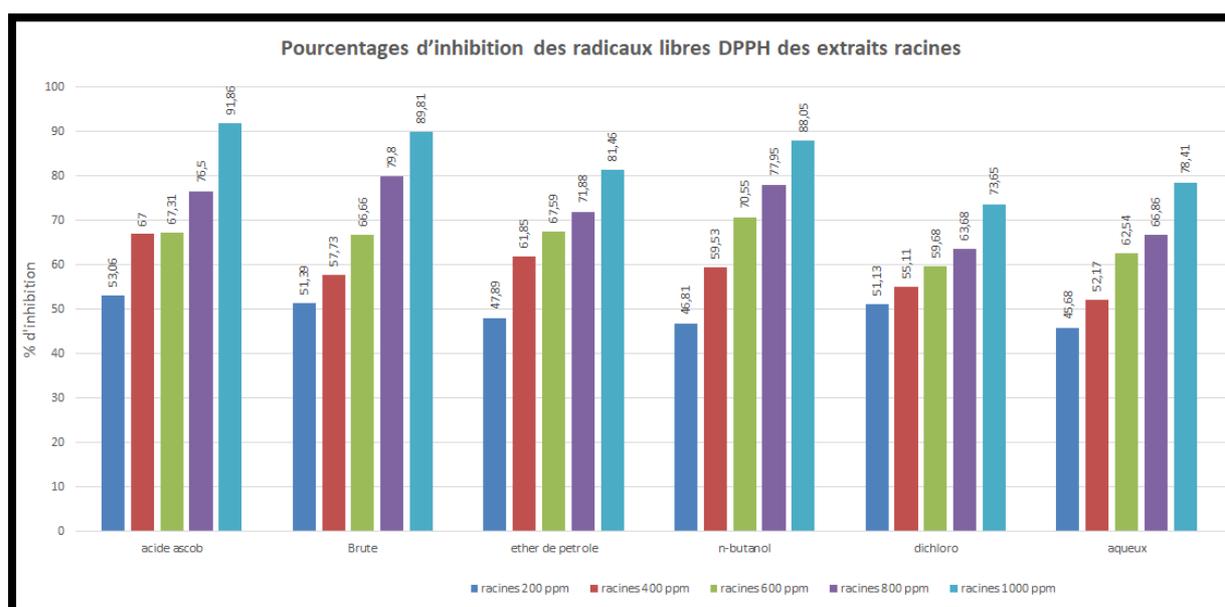


Figure4 : Pourcentage d'inhibition du radicale libre DPPH^{*} par les extraits des racines de *Echium italicum L.*

III. 2. 2.1. Détermination de la concentration inhibitrice IC50 :

L'IC50 est inversement proportionnel à la capacité antioxydante d'un composé, parce qu'il exprime la quantité d'antioxydant requise pour diminuer la concentration du radical libre de 50%. Plus la valeur d'IC50 est petite, plus l'activité antioxydante d'un composé est grande.

La courbe d'IC50 de l'acide ascorbique qui est la référence par rapport à notre étude est illustrée sur la figure 5, ceux des extraits du plant sont représentés sur les figures 6 et 7 des feuilles et des racines successivement.

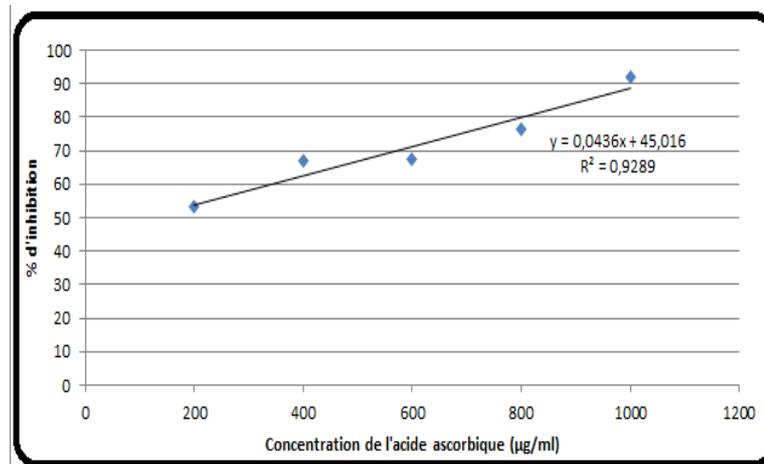
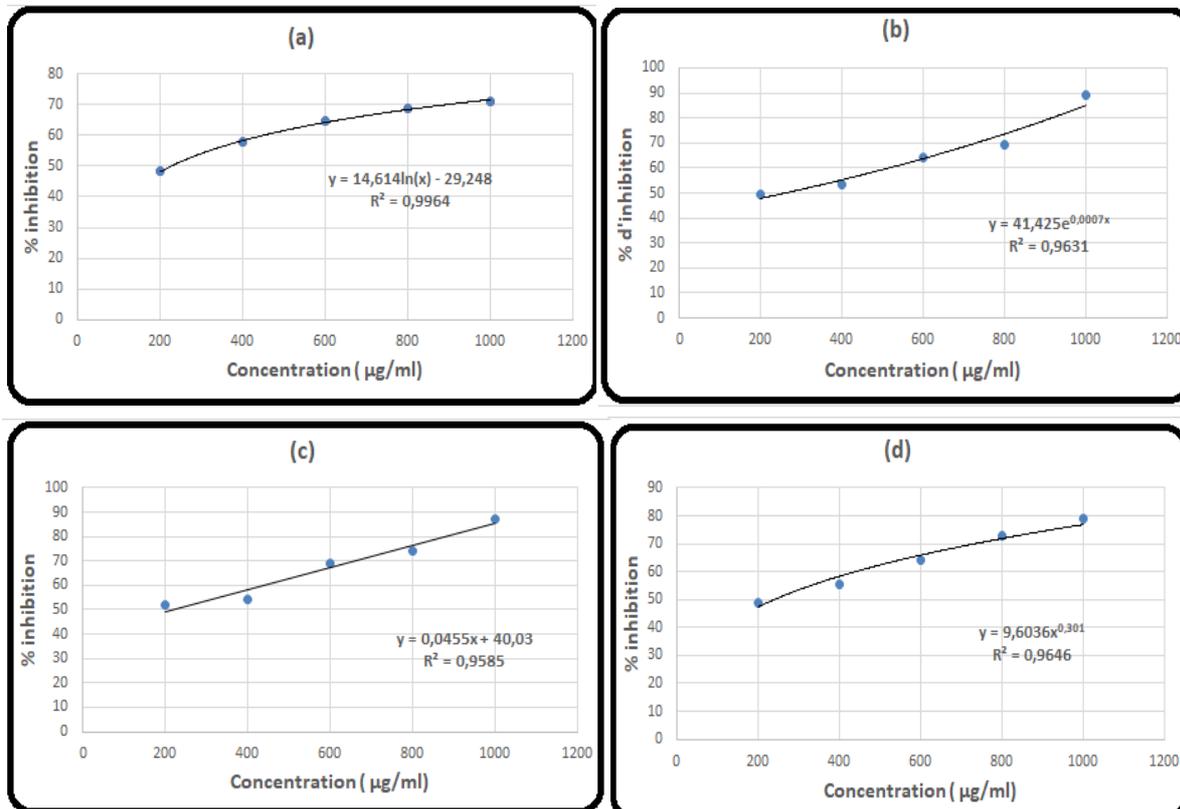


Figure 5 : IC50 de l'acide ascorbique.

L'extrait butanolique pour les feuilles (Figure 4(c)) et de celui de dichlorométhane pour les racines (Figure 6(e)), rendent le radical libre stable (2.2 diphenyl-1-picrylhydrazyl) au diphenyl-picrylhydrazine jaune-coloré avec un IC50 de 219.12 µg/ml pour l'extrait butanolique des feuilles et 202,72µg/ml pour l'extrait des racines montrant une activité importante mais moins que celle de à celle de l'acide ascorbique qui ramène la stabilité au DPPH' avec un IC50 de 114.31 µg/ml.



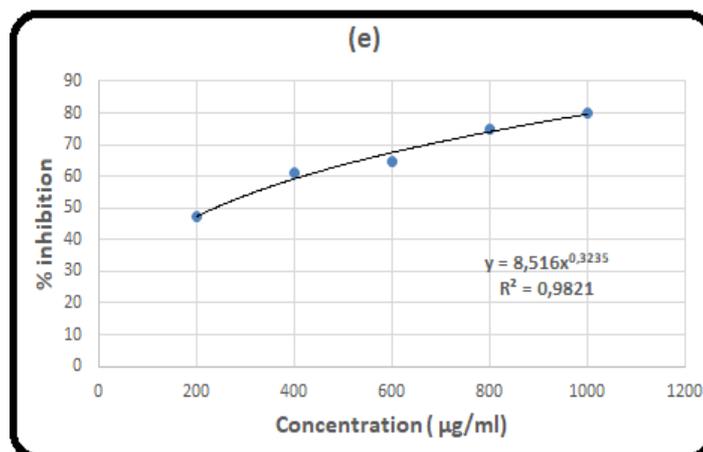
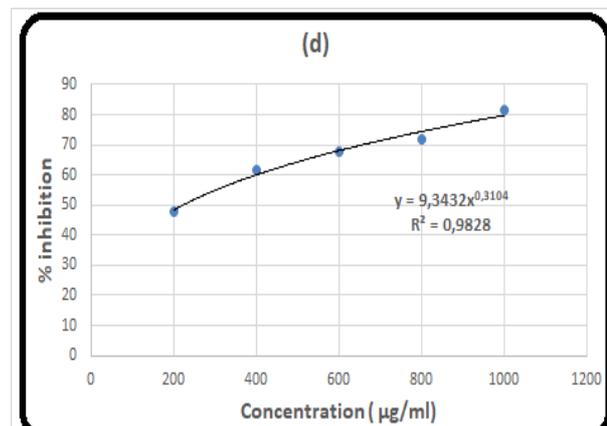
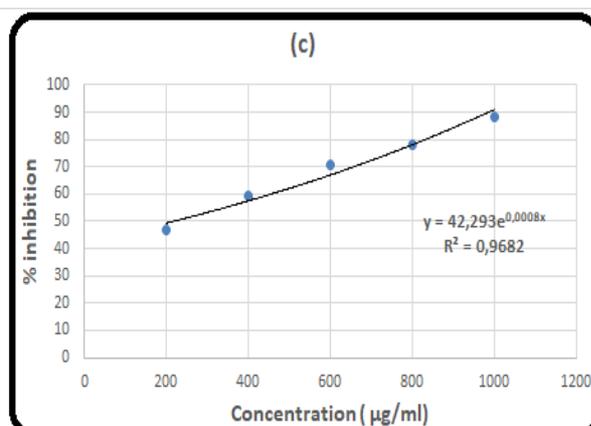
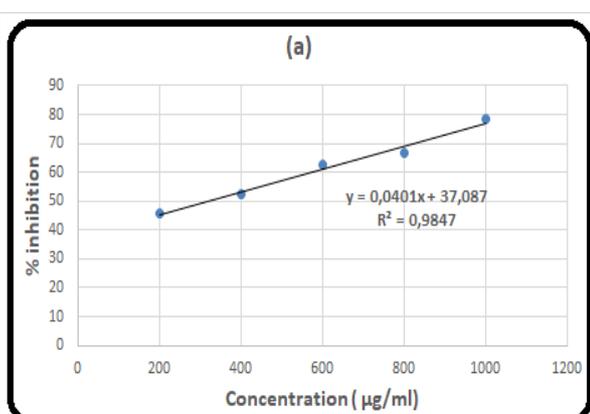
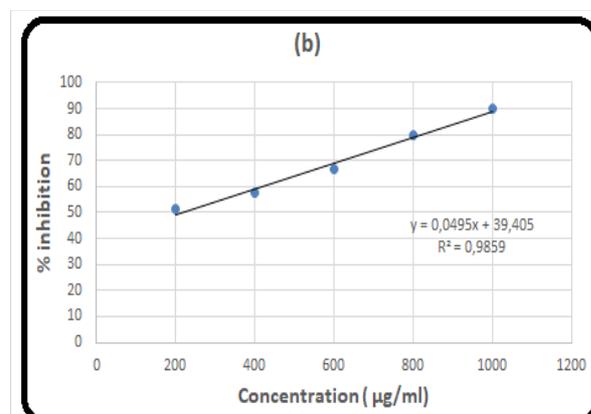


Figure6 :IC50des différents extraits butanoliques des feuilles de *l'Echium italicum L.*: (a) : aqueux ; (b) : brut ; (c) : n-butanol ; (d) : éther de pétrole ; (e) : dichlorométhane



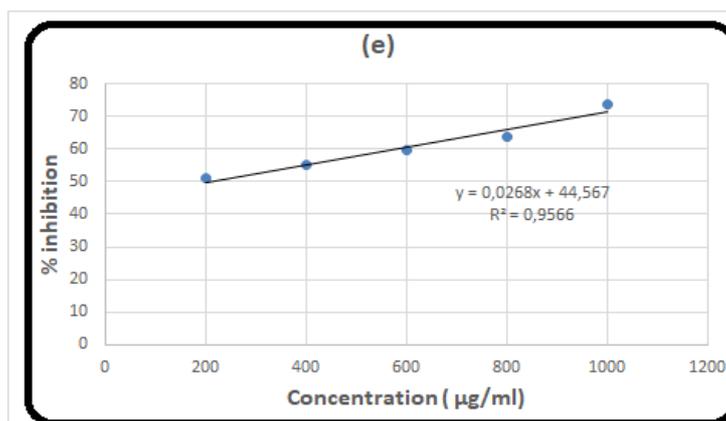


Figure 7 : IC50 des extraits butanolique des racines de l'*Echium italicum* L. : (a) : aqueux ; (b) : brut ; (c) : n-butanol ; (d) : éther de pétrole ;(e) : dichlorométhane.

Les valeurs obtenues pour IC50 pour les extraits des deux parties de la plante et de l'acide ascorbique sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Valeurs des IC50 obtenues pour les extraits des deux parties de la plante et de l'acide ascorbique.

| L'extrait / IC50 | Feuilles (µg/ml) | Racines (µg/ml) |
|------------------|------------------|-----------------|
| Brute | 268,8 | 214.04 |
| éther de pétrole | 240,17 | 222.27 |
| n-butanol | 219.12 | 290.59 |
| Dichlorométhane | 262,2 | 202,72 |
| Aqueux | 226.5 | 322.02 |
| Acide ascorbique | 114.31 | |

III. 2. 2.2. L'étude cinétique de la réaction :

A différentes concentrations de l'antioxydant testé (Acide ascorbique, extraits des parties de la plante), la cinétique de réduction du DPPH• a été suivie au cours du temps jusqu'à l'obtention d'un équilibre traduit par la présence d'un palier, les résultats sont indiqués dans les figures 7 pour l'acide ascorbique, 8 et 9 pour les feuilles et des racines successivement.

On a constaté que pour les composés testés (acide ascorbique et les extrait de la plante investiguée), la réaction est biphasée, avec une diminution rapide de l'absorbance dans les premières minutes, suivie d'une étape plus lente, jusqu'au stade de l'équilibre, alors on distingue deux zones : une zone à forte cinétique de piégeage du radical observée au bout des cinq premières minutes pour l'acide ascorbique Figure 7.

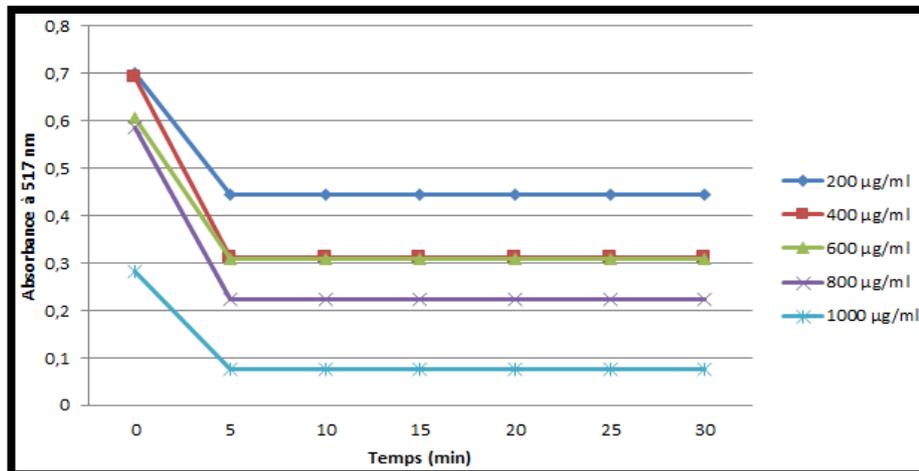
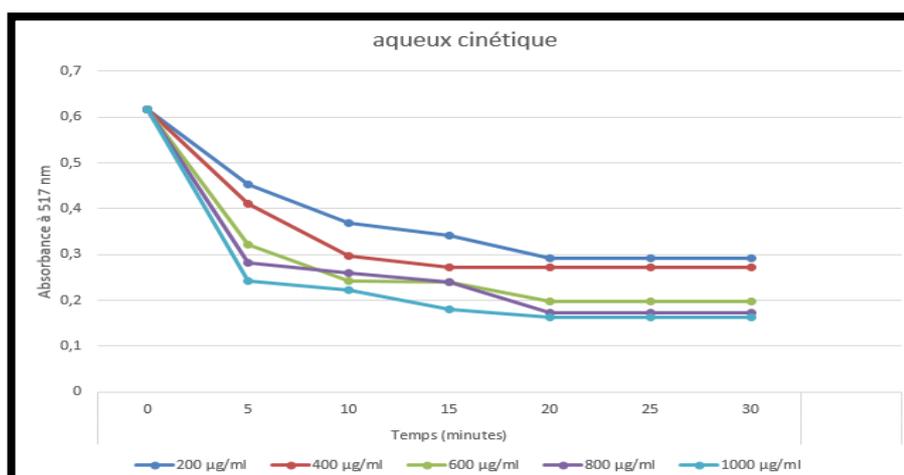
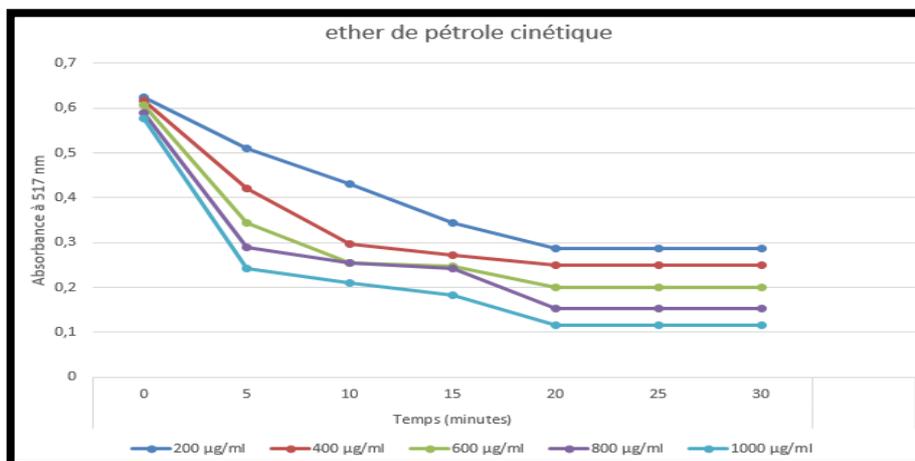
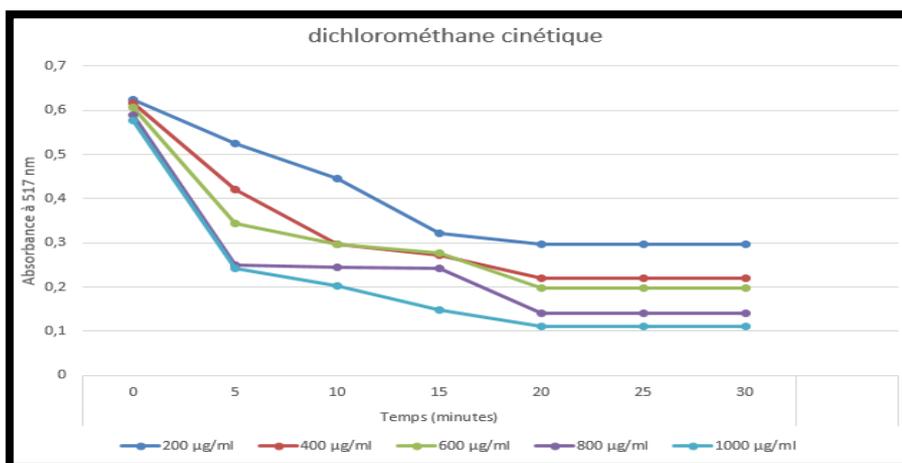
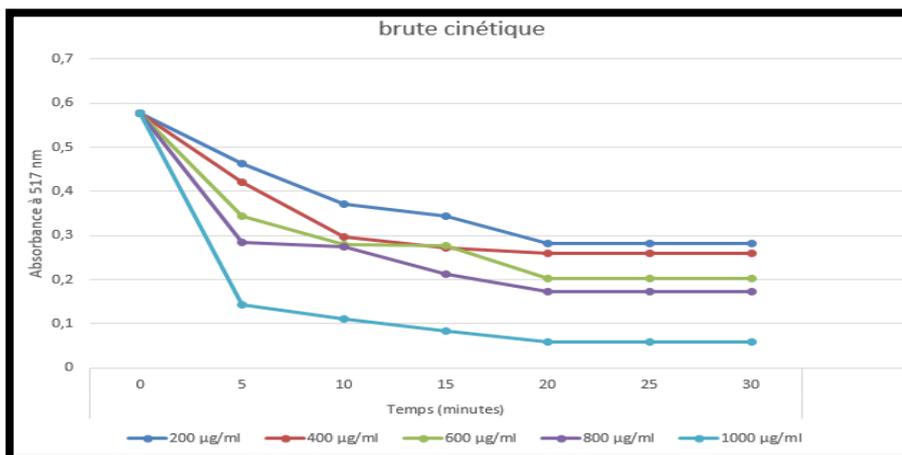


Figure 8 : Cinétique de réduction du DPPH* obtenue avec l'acide ascorbique.

Pour les extraits de l'*Echium Italicum L.*, l'observation de cette zone varie entre les cinq premières minutes jusqu'au dix à vingt minutes. La deuxième zone à faible cinétique de piégeage du radical DPPH* ou zone de tendance vers l'équilibre constatée pour la majorité des cas après les cinq minutes pour la plus part des concentrations.





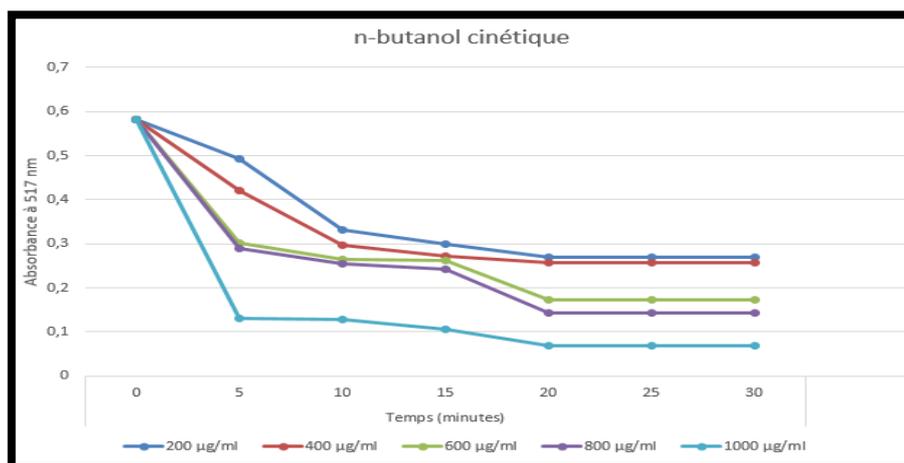
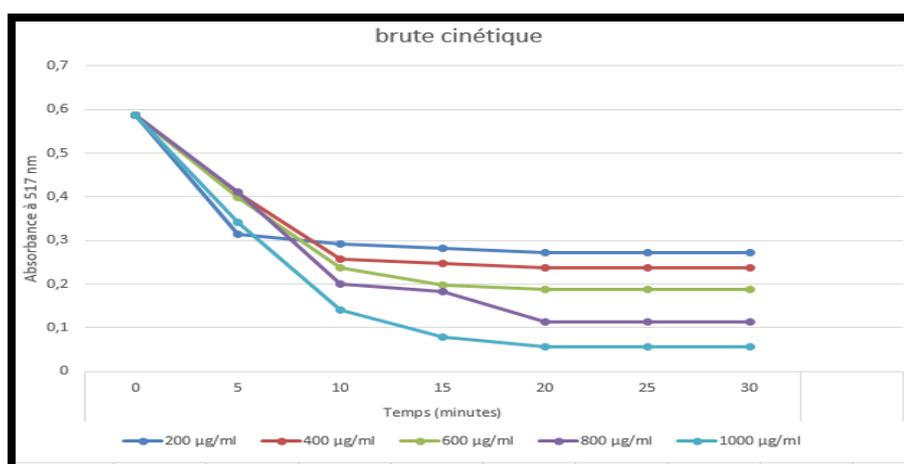
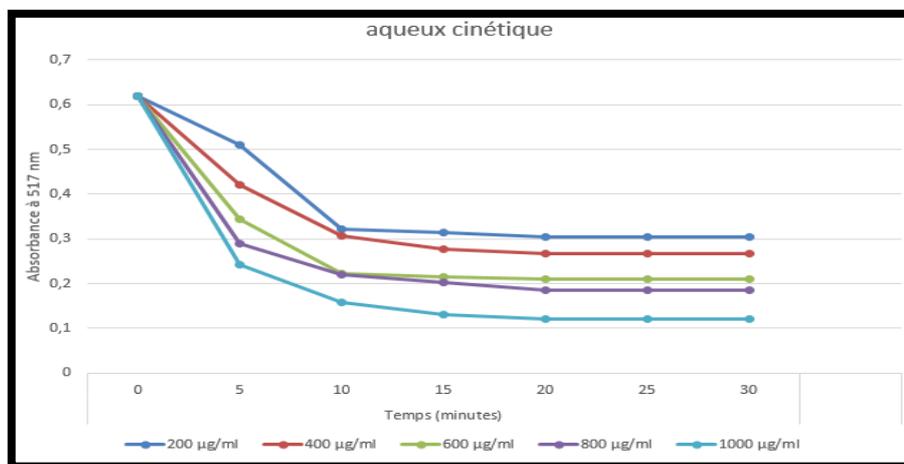


Figure 9 : Cinétique de réduction du DPPH par les extraits des feuilles de l'*Echium italicum* L.



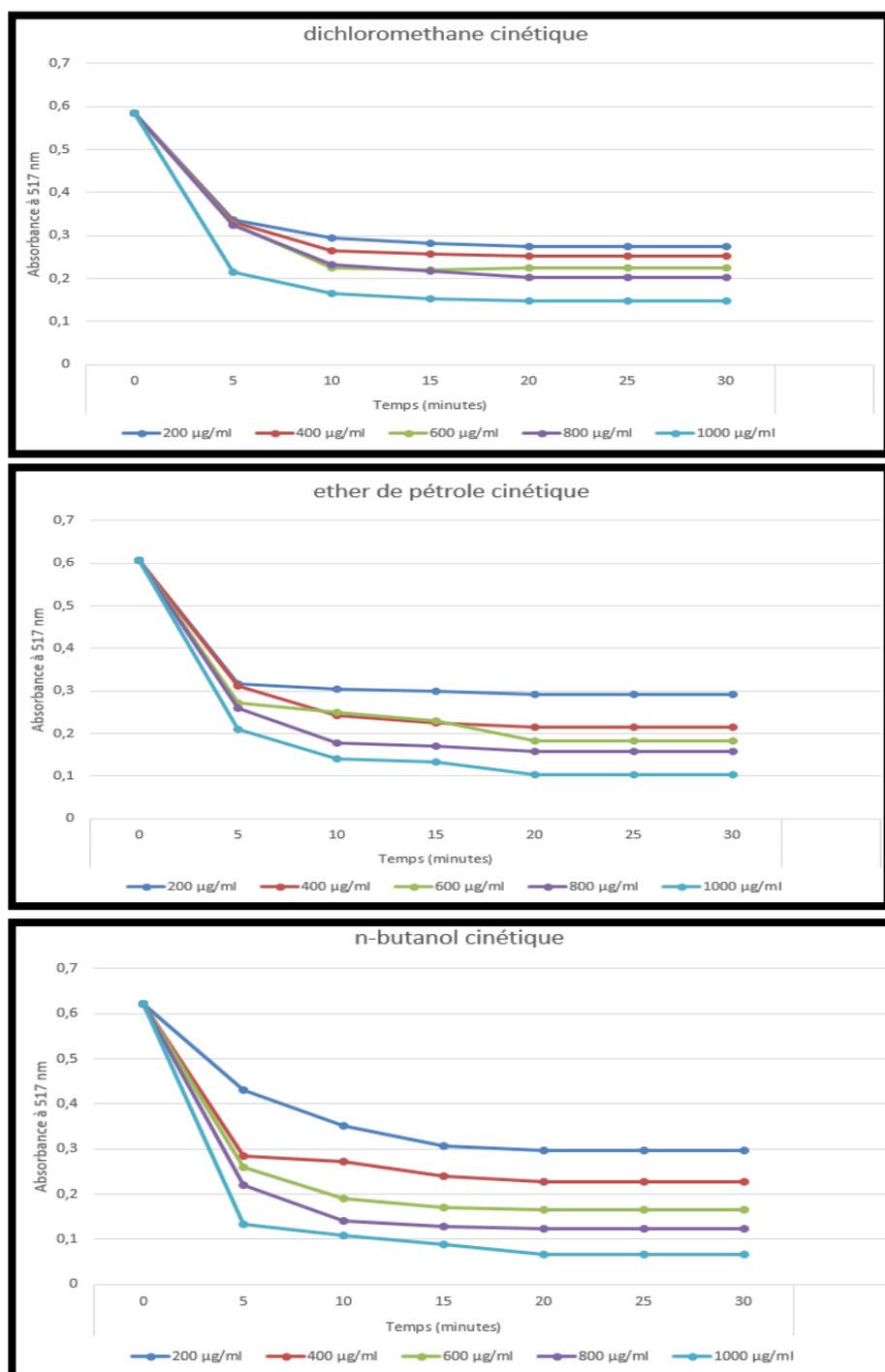


Figure 10 : Cinétique de réduction du DPPH[•] par les extraits des racines de *l'Echium italicum* L.

III. 3. ETUDE DE L'ACTION ANTICORROSION :

Pour l'évaluation du taux de l'inhibition de la corrosion de notre acier, on a effectué trois méthodes :

- La méthode de perte en poids (La gravimétrie),

- La méthode de résistance à la polarisation électrochimique (Impédance),
- La méthode d'extrapolation électrochimique de Tafel.

L'utilisation de ces techniques nécessite la préparation des échantillons (acier), des solutions électrolytiques (HCl 1 M) ainsi que des solutions inhibitrices.

III. 3. 1. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait d'*E. italicum* L. :

III. 3.1.1. Préparation des échantillons :

Les échantillons sont en acier de type API5L-X60, sa composition chimique est indiquée dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Compositions chimiques de l'acier de type API5L-X60.

| Désignation | C | Mn | P | S | Fe |
|-------------|--------|-------|-------|-------|----------|
| symbolique | Max | Max | Max | Max | Max |
| API5L-X60 | 0.26 % | 1.35% | 0.03% | 0.03% | Le reste |

Les échantillons utilisés pour les essais gravimétriques sont coupés à partir d'une tôle de l'acier sujet d'étude à l'aide d'une tronçonneuse avec refroidissement sous une forme cubique de dimension 1.0 cm × 1.0 cm × 1.0 cm et subissent avant chaque essai un prétraitement, qui consiste en un polissage aux papiers abrasifs de différentes granulométries : 200, 400, 800, 1200 et 2000 afin d'obtenir un état de surface adéquate puis on calcule leur surfaces. Ensuite, ces derniers sont lavés avec l'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée, une fois séchés, les échantillons sont pesés.

L'échantillon des essais électrochimiques (électrode de travail) a été coupé sous une forme cubique de dimension 1.0 cm × 1.0 cm × 1.0 cm, raccordé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable dans un moule en plastique puis exposé à l'air ambiante pour permettre à la résine de se solidifier. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai, le même prétraitement cité ci-dessus.

III. 3. 1.2. Préparation de la solution :

Le milieu corrosif était du HCl (1 M) préparé avec une teneur analytique de 37% pour l'acide fournie par Sigma-Aldrich. De l'eau distillée a été utilisée pour la préparation de tous les réactifs.

Les deux solutions mères de l'extrait ainsi obtenu ont été utilisées pour préparer les concentrations de l'extrait en dissolvant 0,3 g de l'extrait (n-butanol) dans 250 ml d'eau distillée.

Chaque spécimen a été suspendu à l'aide d'un crochet et immergé dans un bécher contenant 50 ml de solution d'essai, sans agitation et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait : n-butanol de la plante *Echium italicum L.*, les tests ont été effectués en triplicata pour garantir la fiabilité des résultats et les valeurs moyennes de la perte en poids sont rapportées.

Rinçage

Une fois, les échantillons sont récupérés depuis les bécher, on les a lavés soigneusement dans une solution de NaOH à 20% contenant 200 g / l de poudre de zinc avec une brosse à soies, rincés séparément dans de l'eau bi-distillée et à l'eau distillée puis séchés à l'acétone selon la littérature_[2].

III. 3. 2. Mesures de perte de poids gravimétrique

Des échantillons d'acier au carbone ont été pesés et suspendus dans le bécher (Figure 10) à l'aide d'un crochet, immergés dans 50 ml de HCl (1 M) avec diverses concentrations d'extrait (0, 200, 400, 600, 650 et 700 ppm) pendant 2 heures d'exposition. Après cela, les échantillons ont été retirés, on les a rincés immédiatement et pesés. La perte en poids, en grammes, a été prise comme la différence de poids des coupons en acier avant et après immersion dans différentes solutions d'essai.

Les tests ont été effectués à différentes températures (20 ° C, 30 ° C et 40 ° C) en utilisant un bain-marie thermostaté.



Figure 11 : Les échantillons en acier API 5L-X60 trempés dans une solution HCl 1N, sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait de la plante *Echium italicum L.*

La figure 10 montre l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier de type API5L-X60 dans la solution 1M HCl, en fonction du temps d'immersion. On constate que la vitesse de corrosion devient maximale après une durée d'immersion de deux heures, qui atteint une valeur de l'ordre de $0.12 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$.

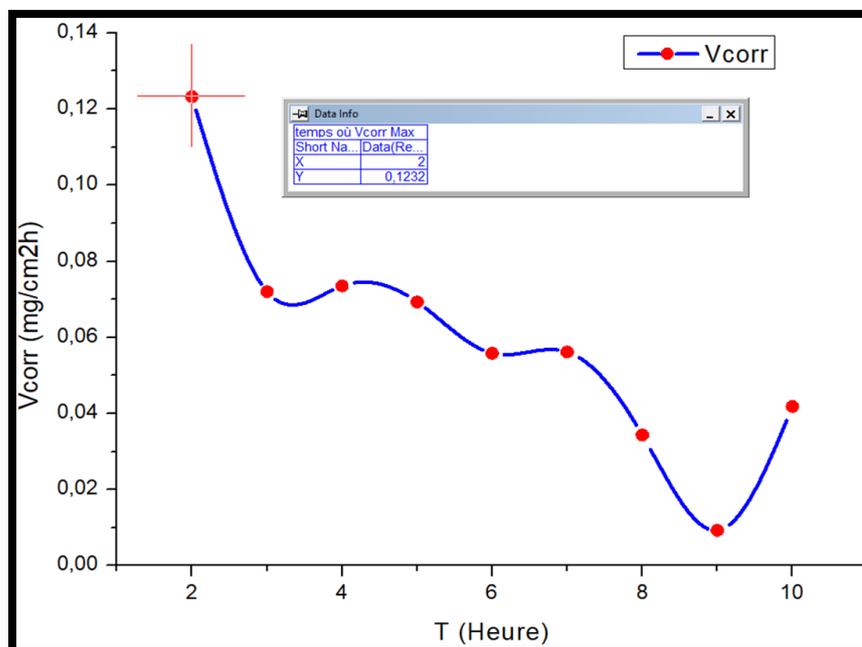


Figure 12 : Représentation de l'estimation de temps d'émersion (t) de l'acier utilisé.

Tableau 4 : Valeurs calculées du taux de corrosion et de l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en l'absence et en présence de diverses concentrations de l'extrait butanolique des feuilles de l'*Echium italicum L.* à différentes températures en utilisant la perte en poids.

| Extrait | n-butanol feuilles | | | | | | | | |
|---------|---|--------|--------|---|--------|--------|---|--------|--------|
| | 20°C | | | 30°C | | | 40°C | | |
| C (ppm) | V _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹) | θ (%) | EI (%) | V _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹) | θ (%) | EI (%) | V _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹) | θ (%) | EI (%) |
| Blanc | 0,1232 | - | - | 0,1681 | - | - | 0,1716 | - | - |
| 200 | 0,061 | 0,5018 | 50,18 | 0,096 | 0,4304 | 43,04 | 0,110 | 0,3128 | 31,28 |
| 400 | 0,040 | 0,6691 | 66,91 | 0,076 | 0,5538 | 55,38 | 0,089 | 0,4418 | 44,18 |
| 500 | 0,033 | 0,7288 | 72,88 | 0,054 | 0,6825 | 68,25 | 0,068 | 0,5943 | 59,43 |

Tableau 5 : Valeurs calculées du taux de corrosion et de l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M en l'absence et en présence de diverses concentrations de l'extrait butanolique des racines de l'*Echium italicum L.* à différentes températures en utilisant la perte en poids.

| Extrait | n-butanol racines | | | | | | | | |
|---------|---|--------|--------|---|--------|--------|---|--------|--------|
| | 20°C | | | 30°C | | | 40°C | | |
| C (ppm) | V _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹) | θ (%) | EI (%) | V _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹) | θ (%) | EI (%) | V _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹) | θ (%) | EI (%) |
| Blanc | 0,1232 | - | - | 0,1681 | - | - | 0,1716 | - | - |
| 200 | 0,050 | 0,5922 | 59,22 | 0,086 | 0,4860 | 48,60 | 0,095 | 0,4329 | 43,29 |
| 400 | 0,043 | 0,6492 | 64,92 | 0,084 | 0,4947 | 49,47 | 0,088 | 0,4756 | 47,56 |
| 550 | 0,038 | 0,6838 | 68,38 | 0,063 | 0,6318 | 63,18 | 0,074 | 0,5665 | 56,65 |

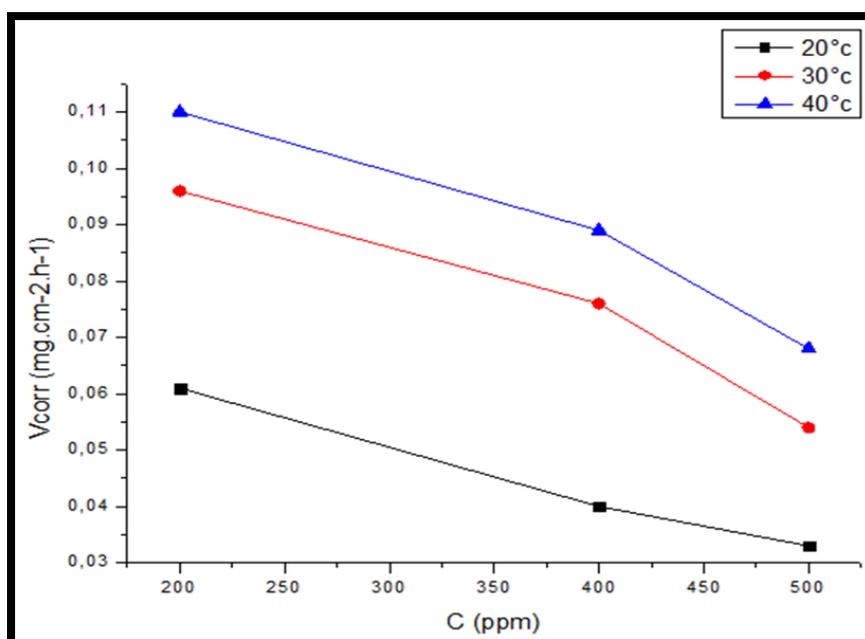


Figure13 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'extrait butanolique des feuilles de l'*Echium italicum L.* dans la solution HCl 1M à différentes températures.

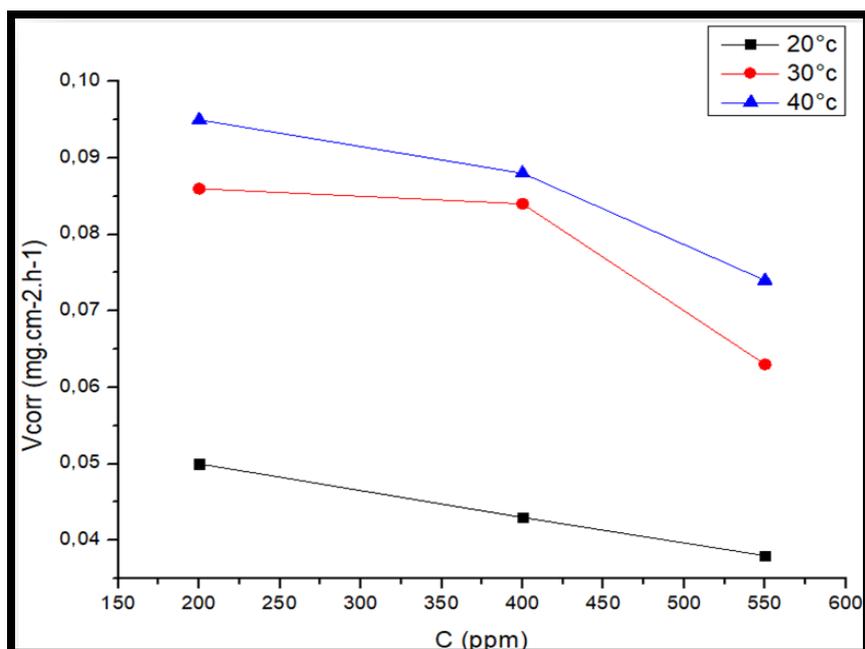


Figure 14 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'extrait butanolique des racines de l'*Echium italicum L.* dans la solution HCl 1M à différentes température.

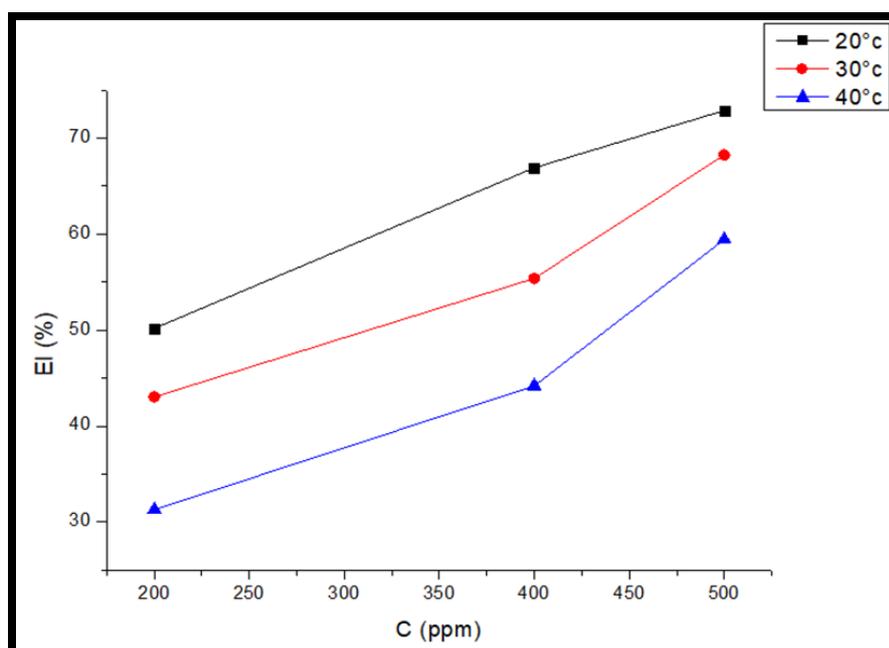


Figure 15 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'extrait butanolique des feuilles de l'*Echium italicum L.* dans la solution HCl 1M à différentes température.

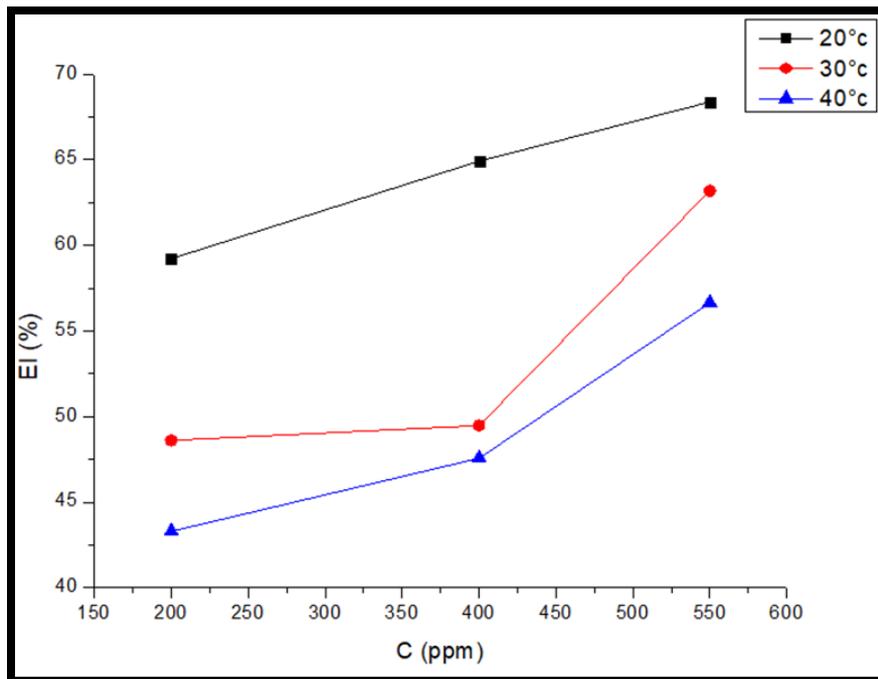


Figure 16 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'extrait butanolique des racines de l'*Echium italicum L.* dans la solution HCl 1M à différentes température.

D'après les résultats illustrés sur les figures 12, 13, 14, 15 l'augmentation de la concentration de l'extrait provoque une augmentation de l'efficacité inhibitrice et une diminution de la vitesse de corrosion, par contre l'augmentation de la température provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et diminution de l'efficacité inhibitrice.

III. 3. 3. Modèles d'isothermes d'adsorption d'extrait butanolique de l'*Echium italicum L.* :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules de l'extrait butanolique des feuilles et des racines de l'*Echium italicum L.* à testées se fixent sur la surface de l'acier selon divers processus : on distingue souvent la chimisorption et la physisorption et pour connaître le type d'adsorption, on doit tester plusieurs modèles d'isothermes. Plusieurs auteurs utilisent les isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich.

✓ **Langmuir** : $\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + c$

✓ **Temkin** : $\theta = \frac{1}{\alpha} \log KC$

✓ **Freundlich** : $\log \theta = \log K + a \log C$

D'où :

C : concentration de l'extrait de la plante *Echium italicum L.* en mg/l.

α : est un paramètre qui tient compte l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

K : Constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Tableau 6 : Coefficient de corrélation d'extrait butanolique des feuilles de l'*Echium italicum L.* sur la surface de l'acier à différentes températures

| Modèle d'isotherme | Coefficient de corrélation (r^2) | | |
|--------------------|--------------------------------------|-------|-------|
| | 20°C | 30°C | 40°C |
| Langmuir | 0.998 | 0.825 | 0.424 |
| Temkin | 0.999 | 0.667 | 0.783 |
| Freundlich | 0.999 | 0.904 | 0.883 |

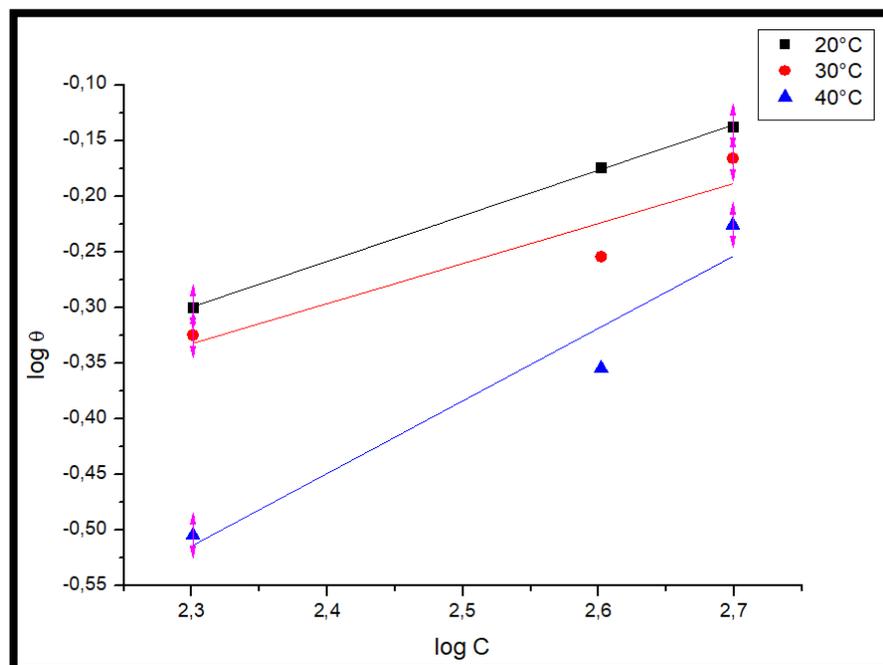


Figure 17 : L'isotherme d'adsorption de Freundlich d'extrait butanolique des feuilles de *Echium italicum L.* sur la surface de l'acier API5 L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures.

Tableau 7 : Coefficient de corrélation d'extrait butanolique des racines de l'*Echium italicum L.* sur la surface de l'acier à différentes températures.

| Modèle d'isotherme | Coefficient de corrélation (r^2) | | |
|--------------------|--------------------------------------|-------|-------|
| | 20°C | 30°C | 40°C |
| Langmuir | 0.998 | 0.806 | 0.926 |
| Temkin | 0.990 | 0.210 | 0.607 |
| Freundlich | 0.994 | 0.223 | 0.722 |

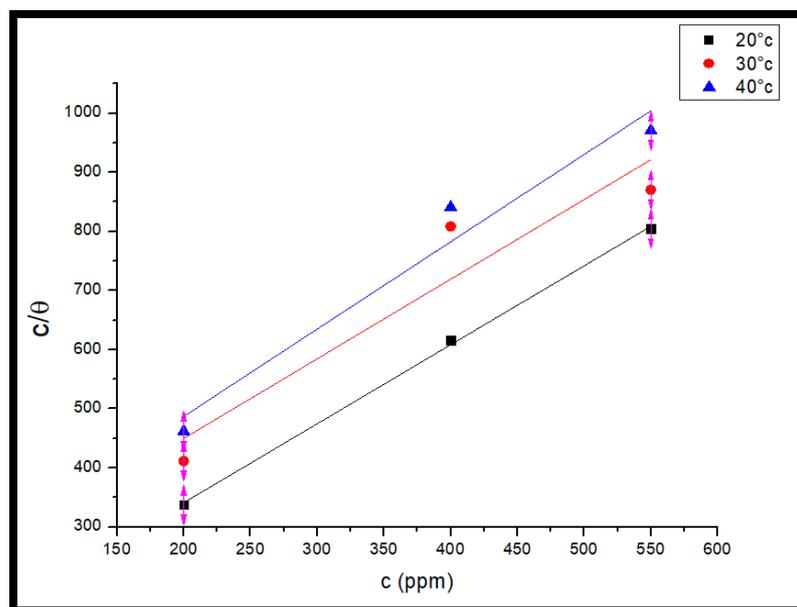


Figure 18 : L'isotherme d'adsorption de Langmuir d'extrait butanolique des feuilles de l'*Echium italicum L.* sur la surface de l'acier API5 L-X60 dans la solution HCl 1M à différentes températures.

Nous avons optés donc pour :

- ✓ L'adsorption d'extrait butanolique des feuilles de l'*Echium italicum L.* est selon l'isotherme de Freundlich.
- ✓ L'adsorption d'extrait butanolique des racines de l'*Echium italicum L.* est selon l'isotherme de Langmuir.

Où le coefficient de régression (coefficient de corrélation) de la courbe est très proche de l'unité par rapport aux autres isothermes. Dans le domaine des concentrations étudiées, cette variation est presque linéaire.

III. 3. 4.Mécanisme d'adsorption :

Tableau8 : K_{ads} et ΔG°_{ads} d'extrait butanolique des Feuilles et des racines de l'*Echium italicum L.* sur la surface de l'acier à différentes températures

| Extrait butanolique | Feuilles | | Racines | |
|--------------------------|------------|-------------------|----------|-------------------|
| | Freundlich | | Langmuir | |
| L'isotherme d'adsorption | r^2 | K_{ads} (l /mg) | r^2 | K_{ads} (l /mg) |
| T (c°) | r^2 | K_{ads} (l /mg) | r^2 | K_{ads} (l /mg) |
| 20°c | 0.999 | 0.0574 | 0.998 | 0.0135 |
| 30°c | 0.904 | 0.0349 | 0.806 | 0.0055 |
| 40°c | 0.883 | 0.0097 | 0.926 | 0.0052 |

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) est calculée en utilisant l'équation de **Van't Hoff**.

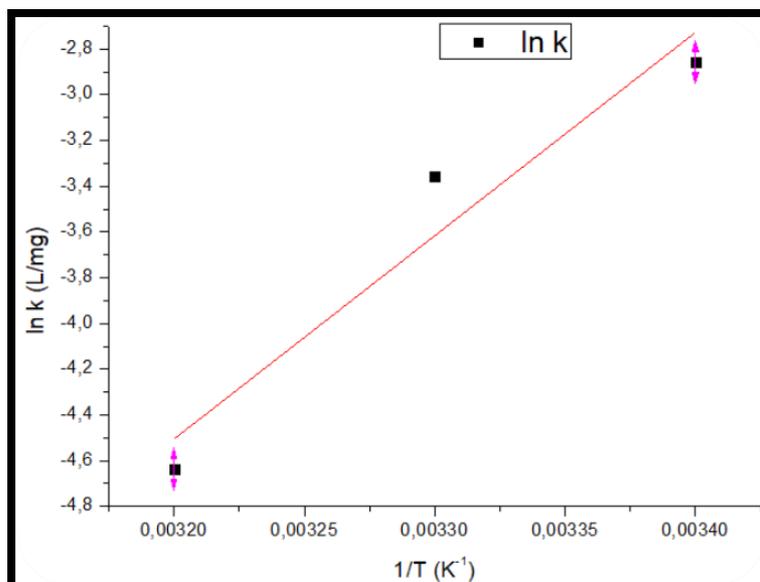


Figure 19 : Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température de l'extrait butanolique des feuilles de l'*Echium italicum L.*

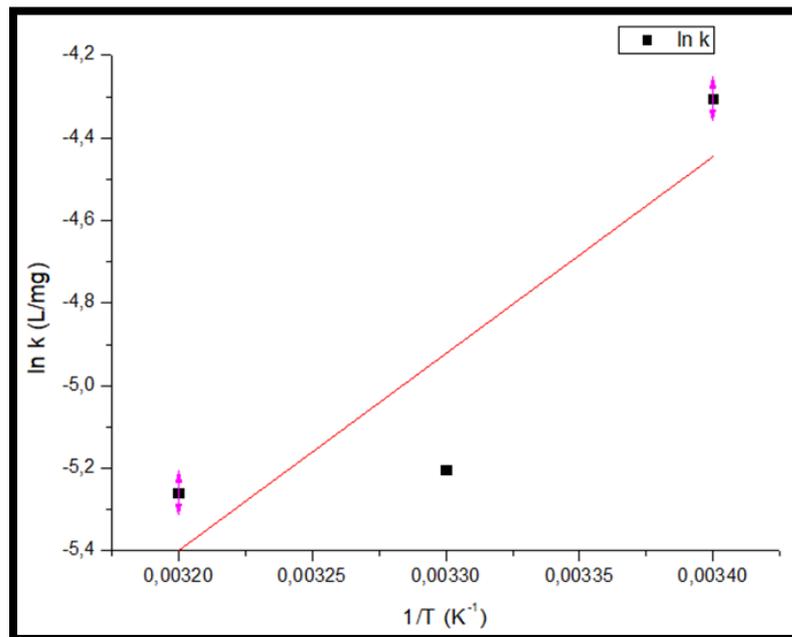


Figure 20 :Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température

De l'extrait butanolique des racines de *l'Echium Italicum L.*

On peut exprimer l'enthalpie libre est :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln (C \cdot K_{ads})$$

Les valeurs de l'entropie ΔS_{ads}° à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \text{ Alors } \Delta S_{ads}^{\circ} = \frac{\Delta H_{ads}^{\circ} - \Delta G_{ads}^{\circ}}{T}$$

Tableau9 : ΔG_{ads}° et ΔH_{ads}° et ΔS_{ads}° d'extrait butanolique des Feuilles et des racines de *l'Echium Italicum L.* sur la surface de l'acier à différentes températures

| Extrait butanolique | Feuilles | | | Racines | | |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| | ΔG_{ads}° (kj/mol) | ΔH_{ads}° (kj/mol) | ΔS_{ads}° (j/mol.K) | ΔG_{ads}° (kj/mol) | ΔH_{ads}° (kj/mol) | ΔS_{ads}° (j/mol.K) |
| 20°C | -26,69 | -73.91 | - 161.16 | - 23.17 | - 39.66 | - 56,28 |
| 30°C | -26.35 | | - 156.96 | - 27,50 | | - 40,13 |
| 40°C | -23.88 | | - 147.06 | - 28,30 | | - 36,29 |

La valeur de ΔG_{ads} pour l'adsorption de l'extrait de feuille et de racine de *l'Echium Italicum L.* sur la surface en acier API 5L-X60 est négatif (tableau V.2.6.2), et cecila valeur est

compatible avec la spontanéité de l'adsorption processus et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface de notre acier. En général, les valeurs de ΔG_{ads} d'environ -26 kJ / mol ou moins sont compatibles avec l'interaction électrostatique entre les molécules chargées et le métal chargé (physisorption); ceux d'environ -40 kJ / mol ou impliquer le partage de charge ou le transfert de charge des molécules organiques vers la surface métallique pour former une coordonnétype de liaison (chimisorption) [3].

Les valeurs de ΔG_{ads} indiquent une adsorption physique de l'extrait de feuille et de racine de *Echium Italicum L.* sur la surface en acier API5 L-X60.

Signe positif de ΔH_{ads} révèle que l'adsorption de molécules inhibitrices est un processus endothermique et la une valeur négative suggère une adsorption exothermique. Généralement, un processus d'adsorption exothermique suggère soit physisorption ou chimisorption en endothermique le processus est attribué à la chimisorption [4].

Les valeurs de l'enthalpie (ΔH_{ads}) calculées à partir de l'équation de Van't Hoff varient de -73.91 à -39.66 kJ mol⁻¹, ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption de ces deux extraits sur la surface de notre acier, qui implique un processus d'adsorption de type physique [4].

Les valeurs de ΔS°_{ads} (tableau III.2.6.2) sont négatives, ce qui montre que l'adsorption et s'accompagne toujours d'une diminution de l'entropie. La raison peut être expliquée comme suit : avant l'adsorption de l'extrait sur l'acier, le degré de désordre des molécules de ces extraits est élevé, mais quand les molécules sont adsorbées sur la surface du substrat, il y a une diminution de désordre, c'est à dire une diminution de l'entropie lors de la transformation des réactifs en complexe activé, et lorsque la température augmente le désordre de ces molécules augmente. [5]

III.3.5. Paramètres thermodynamique relatifs à ladissolution de l'acier API5 L- X60 dans la solution HCl 1M

Energie d'activation par l'équation d'Arrhenius :

$$\ln V_{corr} = -\frac{\Delta E_a}{RT} + \ln A$$

On a :

ΔE_a : est l'énergie d'activation apparente

A : le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.

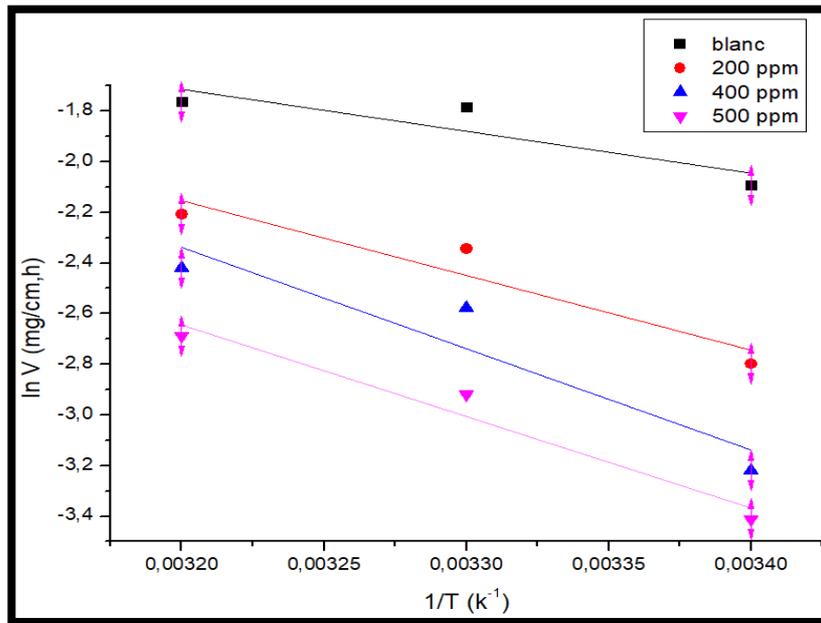


Figure 21 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l’inverse de la température d’extrait butanolique des Feuilles de *Echium italicum L.*

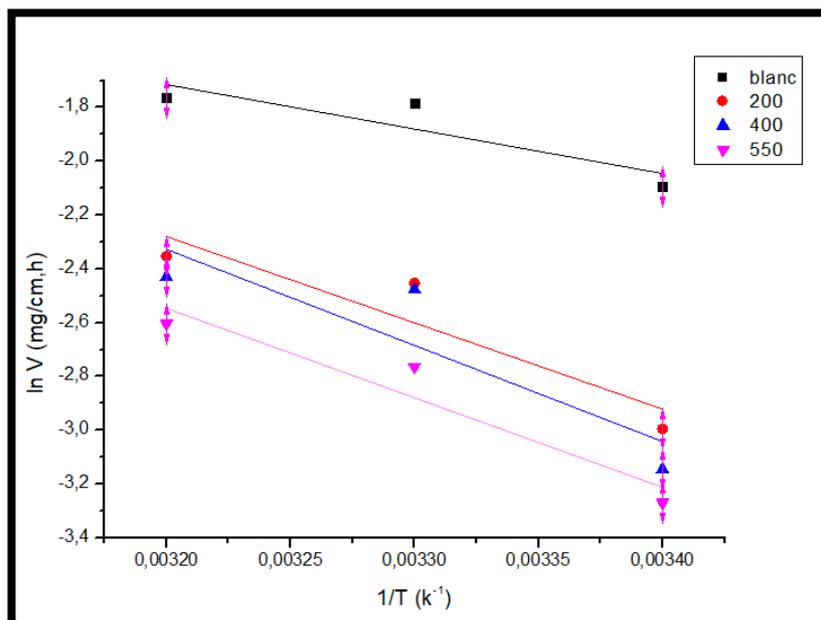


Figure 22 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l’inverse de la température d’extrait butanolique des racines de *Echium italicum L.*

L’enthalpie d’activation ΔH_a° et l’entropie d’activation ΔS_a°

$$\ln \frac{V_{corr}}{T} = \left[\ln \frac{R}{N_a h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R} \right] - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT}$$

Sachant que :

N_a = nombre d’avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$ atomes mol^{-1}

h : constante de Planck = $6.626.10^{-34} \text{ J.K}^{-1}$

Tableau10 : Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution acide en absence et en présence de d'extrait butanolique de *Echium italicum L.*

| Paramètres d'activation | | | | | | | |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Extrait butanolique | Feuilles | | | Extrait butanolique | Racines | | |
| C (mg/l) | ΔE_a (kJ/mol) | ΔH_a (kJ/mol) | ΔS_a (j/mol.K) | C (mg/l) | ΔE_a (kJ/mol) | ΔH_a (kJ/mol) | ΔS_a (j/mol.K) |
| Blanc | 13.76 | 11.02 | - 224.31 | Blanc | 13.76 | 11.02 | - 224.31 |
| 200 | 24.53 | 21.78 | - 193.52 | 200 | 26.69 | 23.94 | - 131.11 |
| 400 | 33.26 | 30.51 | - 167.11 | 400 | 29.72 | 27.06 | - 121.79 |
| 500 | 34.05 | 32.31 | - 161.90 | 550 | 30.68 | 29.26 | - 119.12 |

Les valeurs presque semblables de (ΔE_a) suggèrent que les inhibiteurs sont similaires dans le mécanisme d'action. De plus, les valeurs de l'énergie d'activation (ΔE_a) augmentent dans le même ordre d'efficacité d'inhibition croissante de l'inhibiteur. Il est également indiqué que l'ensemble du processus est contrôlé par la réaction de surface, puisque l'énergie de processus de corrosion d'activation est supérieure à 10 kJ mol^{-1} [4].

L'enthalpie d'activation (ΔH_a) s'est révélée augmenter en présence de d'extrait butanolique de *Echium Italicum L.*, ce qui implique que l'addition de l'inhibiteur à la solution acide augmente la hauteur de la barrière énergétique de la réaction de corrosion dans une certaine mesure selon le type et la dose de notre extrait[6].

L'entropie d'activation (ΔS_a) est large et négative, ce qui implique que le complexe activé est une étape de combinaison plutôt que de dissociation. En conséquence, cet indicateur indique qu'il diminue en place, passant des réactifs au complexe activé [6].

III. 3. 6.Méthodes électrochimiques :

III. 3. 6.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert :

On utilise la méthode du potentiel-temps pour mesurer le potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'électrode de travail pendant une durée de 1h sans agitation de la solution :L'évolution du potentiel libre de corrosion (potentiel d'abandon) au cours de l'essai de corrosion, (Figure-

V.2.8.1) après 1h d'immersion, est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité de la dégradation. D'après la courbe, il apparaît clairement que le potentiel de corrosion débute à -490 mV/ECS et augmente jusqu'à -474 mV/ECS puis diminue légèrement jusqu'à atteindre des valeurs qui fluctuent autour de -474 mV/ECS, le potentiel de corrosion devient plus cathodique suite à une formation d'une couche protectrice à la surface^[5].

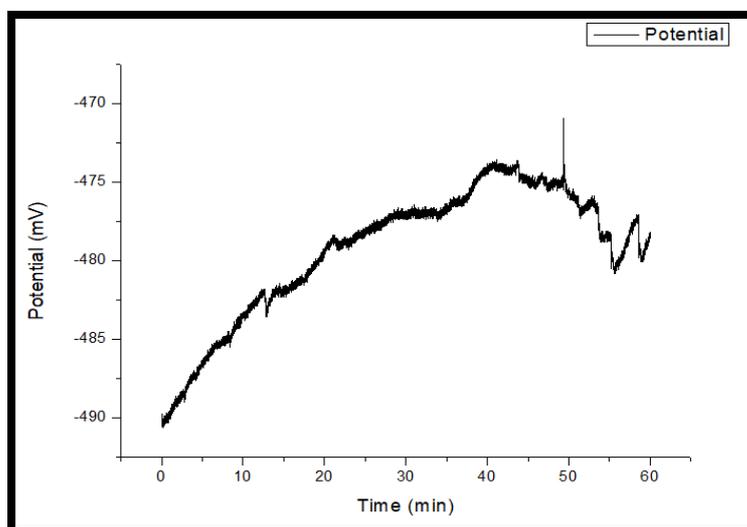


Figure 23 : Évolution du potentiel d'abandon de l'acier *API5 L-X60* dans un milieu HCl.

III. 3. 6. 2. Courbe intensité-potentiel :

La courbe intensité-potentiel ou courbe de polarisation est la méthode de caractérisation la plus répandue à ce jour dans le domaine électrochimique. Cette technique est possible pour contrôler le potentiel des tensions de cellule et de mesurer le courant résultant. Le tracé de la courbe de polarisation s'effectue souvent dans un ordre précis $E = f(I)$, courant ou tension croissant/ décroissant, mais il convient par la suite de vérifier les premiers points obtenus.

Elle a été employée pour étudier l'effet quantitatif sur les performances électriques de différents paramètres opératoires comme les stœchiométries anodique et cathodique, la température de fonctionnement, etc.

La figure 23 présente le tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'extrait n-butanol de la plante *Echium Italicum L.* pour les deux parties (feuilles et racines) dans la solution 1M HCl dans les conditions suivantes :

- ✓ Température 293 K,
- ✓ Potentiel de balayage : $E_{ocp} \pm 250$ (mV/ECS),
- ✓ Vitesse de balayage : 1mV/s,

✓ Pression atmosphérique

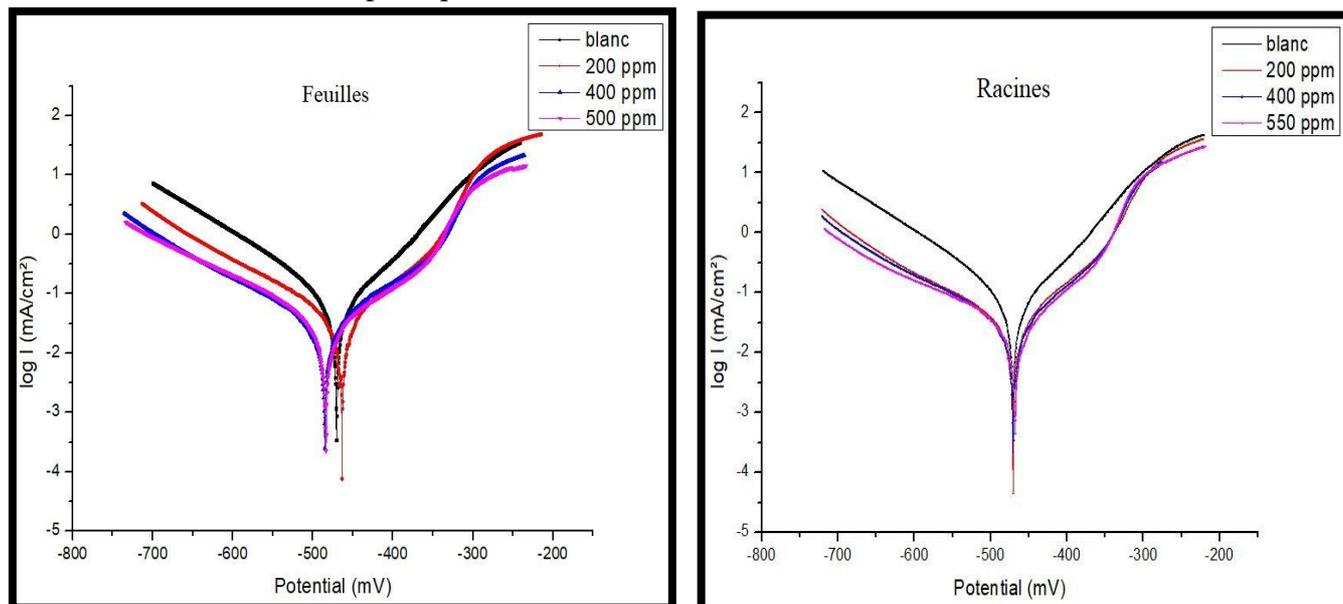


Figure 24 : Courbes de polarisation de l'acier API5 L-X60 dans la solution à HCl 1N et à différentes concentration d'extrait butanolique des feuilles et des racines de *l'Echium italicum L.* à 20 C°.

Tableau 11 : Paramètres cinétiques obtenus par l'essai potentiodynamique de l'acier API5 L-X60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations d'extrait butanolique des feuilles et des racines de l'Echium Italicum L. à 293 K

| Extrait butanolique | Feuilles | | | | | | |
|---------------------|----------|--------------------------|--|--|--|--------|--------|
| | C (mg/l) | - E _{corr} (mV) | i _{corr} (mA cm ⁻²) | β _a (mV dec ⁻¹) | - β _c (mV dec ⁻¹) | θ | EI (%) |
| Blanc | | 470.6 | 0.0861 | 72.6 | 117.9 | - | - |
| 200 | | 470.1 | 0.0414 | 86.7 | 141.6 | 0.5191 | 51.91 |
| 400 | | 485.1 | 0.0297 | 113.3 | 144.9 | 0.6550 | 65.50 |
| 500 | | 483.9 | 0.0216 | 75.8 | 134.2 | 0.7491 | 74.91 |
| Extrait butanolique | Racines | | | | | | |
| | C (mg/l) | - E _{corr} (mV) | i _{corr} (mA cm ⁻²) | β _a (mV dec ⁻¹) | - β _c (mV dec ⁻¹) | θ | EI (%) |
| Blanc | | 470.6 | 0.0861 | 72.6 | 117.9 | - | - |

| | | | | | | |
|-----|-------|--------|------|-------|--------|-------|
| 200 | 470.7 | 0.0334 | 96.4 | 160.5 | 0.6121 | 61.21 |
| 400 | 470.7 | 0.0282 | 57.9 | 151.4 | 0.6725 | 67.25 |
| 550 | 470.7 | 0.0272 | 57.6 | 168.3 | 0.6841 | 68.41 |

Ou : La densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel decorrosion (E_{corr}) et les coefficients de transfert cathodique et anodique (β_c et β_a) ainsi que les taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de corrosion EI (%)

A partir des résultats obtenus, on peut conclure que :

- ✚ La diminution de la densité du courant de corrosion à la valeur de 0.0216 mA/cm² donnant par conséquent une efficacité maximale de l'ordre de 74.91% à 500 mg L⁻¹ pour les feuilles et diminue aussi de 0.0272 mA/cm² donnant par conséquent une efficacité maximale de l'ordre de 68.41 % à 550 mg L⁻¹ pour les racines.
- ✚ Le potentiel de corrosion varie peu avec l'ajout des extraits, confirmant le caractère mixte de ces derniers, qui diminue la vitesse des deux réactions partielles. Le caractère mixte de ces deux extraits peut être aussi confirmé par la variation non régulière des coefficients de Tafel anodiques et cathodiques et la variation de E_{corr} est inférieure à 85 mV en ajoutant les extraits dans la solution [5].
- ✚ Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, sont en bonne concordance avec ceux obtenus par les mesures gravimétriques.

III. 3. 6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique en l'absence et en présence de l'extrait sont regroupées dans le tableau 12.

Tableau12 : Résultat de l'essai d'impédance électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier API5 L-X60 dans la solution à 1N HCl et à différentes concentration d'extrait butanolique des feuilles et des racines de *l'Echium italicum L.* à 293 K.

| Extrait butanolique | Feuilles | | | | | |
|---------------------|---------------------------------------|--|------|---------------------------------------|----------|--------|
| C (mg/l) | R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$) | $10^5 Q$ ($\Omega^{-1} \text{ S}^n \text{ cm}^{-2}$) | n | C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | θ | IE (%) |
| Blanc | 232,2 | 21 | 0.89 | 142,5 | - | - |
| 200 | 477,2 | 18.8 | 0.69 | 64,27 | 0.5134 | 51,34 |
| 400 | 611,2 | 14.2 | 0.72 | 56,14 | 0.6204 | 62,04 |
| 500 | 889,9 | 9.11 | 0.8 | 47,87 | 0.7382 | 73,82 |
| Extrait butanolique | Racines | | | | | |
| C (mg/l) | R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$) | $10^5 Q$ ($\Omega^{-1} \text{ S}^n$ cm^{-2}) | n | C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | θ | IE (%) |
| Blanc | 232,2 | 21 | 0,89 | 142,5 | - | - |
| 200 | 507,6 | 20,8 | 0,62 | 54,29 | 0.5425 | 54,25 |
| 400 | 656,9 | 20,7 | 0,58 | 51,01 | 0.6465 | 64,65 |
| 550 | 672,2 | 18,3 | 0,59 | 43,04 | 0.6546 | 65,46 |

R_{ct} la résistance de transfert de charge et C_{dl} la capacité de double couche et un pseudo capacité (Q), ainsi que le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de corrosion IE (%)

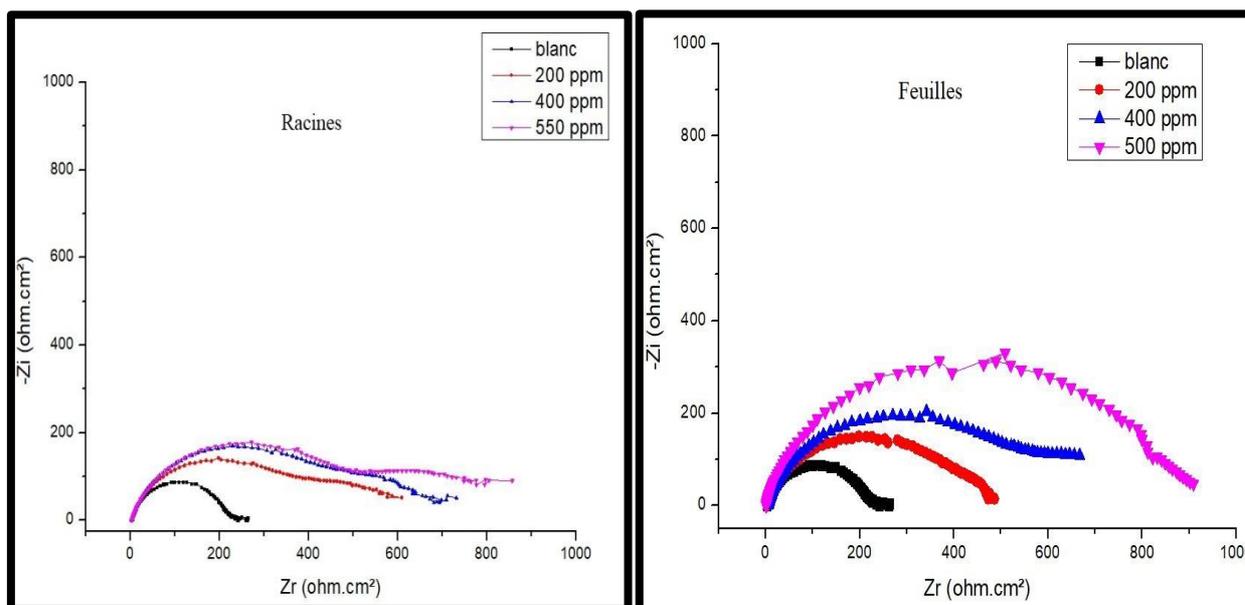


Figure 25 : Impédance électrochimique de l'acier API5 L-X60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations d'extrait butanolique des feuilles et des racines de *Echinium italicum L.* à 293 K.

A partir des résultats obtenus, on peut conclure que :

- ✚ Les spectres d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela peut être attribué à la dispersion de la fréquence, qui due à l'hétérogénéité de la surface métallique. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption des extraits et de la formation des couches poreuses_[5].
- ✚ Les résultats des essais de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bonne concordance avec ceux obtenus par les essais de polarisation et de la gravimétrie.
- ✚ L'augmentation de la résistance de polarisation caractérisant la bonne tenue à la corrosion de l'extrait est confirmée déjà par la diminution de la densité de courant de corrosion._[12]

III. 3. 7. Effet de la température :

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif, Les mêmes essais électrochimiques ont été effectués dans la solution 1M HCl en absence et en présence d'extrait butanolique des feuilles et des racines de *Echinium italicum* à la concentration 500 mg.L⁻¹ et à 550 mg.L⁻¹ respectivement, en faisant varier la température.

Tableau 13 : Paramètres cinétiques obtenus à partir des courbes de polarisation dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 500 et 550 mg L⁻¹ d'extrait butanolique des feuilles et des racines de l'*Echium italicum L*

| T (° c) | Extrait butanolique | Feuilles | | | | | |
|------------|---------------------|--------------|--|--|--|--------|--------|
| | C (mg/l) | - Ecorr (mV) | i _{corr} (mA cm ⁻²) | β _a (mV dec ⁻¹) | - β _c (mV dec ⁻¹) | θ | EI (%) |
| 20 | Blanc | 470.6 | 0.0861 | 72.6 | 117.9 | - | - |
| | 500 | 483.9 | 0.0216 | 75.8 | 134.2 | 0.7491 | 74.91 |
| 30 | Blanc | 391.4 | 0.1279 | 64.2 | 162.5 | - | - |
| | 500 | 412.5 | 0.399 | 92.2 | 178.9 | 0.6880 | 68.80 |
| 40 | Blanc | 442.7 | 0.1368 | 108.4 | 149.1 | - | - |
| | 500 | 464.1 | 0.0549 | 93.7 | 120.2 | 0.5986 | 59.86 |
| T (° c) | Extrait butanolique | Racines | | | | | |
| | C (mg/l) | - Ecorr (mV) | i _{corr} (mA cm ⁻²) | β _a (mV dec ⁻¹) | - β _c (mV dec ⁻¹) | θ | EI (%) |
| 20 | Blanc | 470.6 | 0.0861 | 72.6 | 117.9 | - | - |
| | 550 | 470.7 | 0.0272 | 57.6 | 168.3 | 0.6841 | 68.41 |
| 30 | Blanc | 391.4 | 0.1344 | 90.6 | 123.1 | - | - |
| | 550 | 494.8 | 0.0512 | 76.3 | 118.3 | 0.6190 | 61.90 |
| 40 | Blanc | 442.7 | 0.1368 | 108.4 | 149.1 | - | - |
| | 550 | 490.3 | 0.0594 | 67 | 123.1 | 0.5658 | 56.58 |

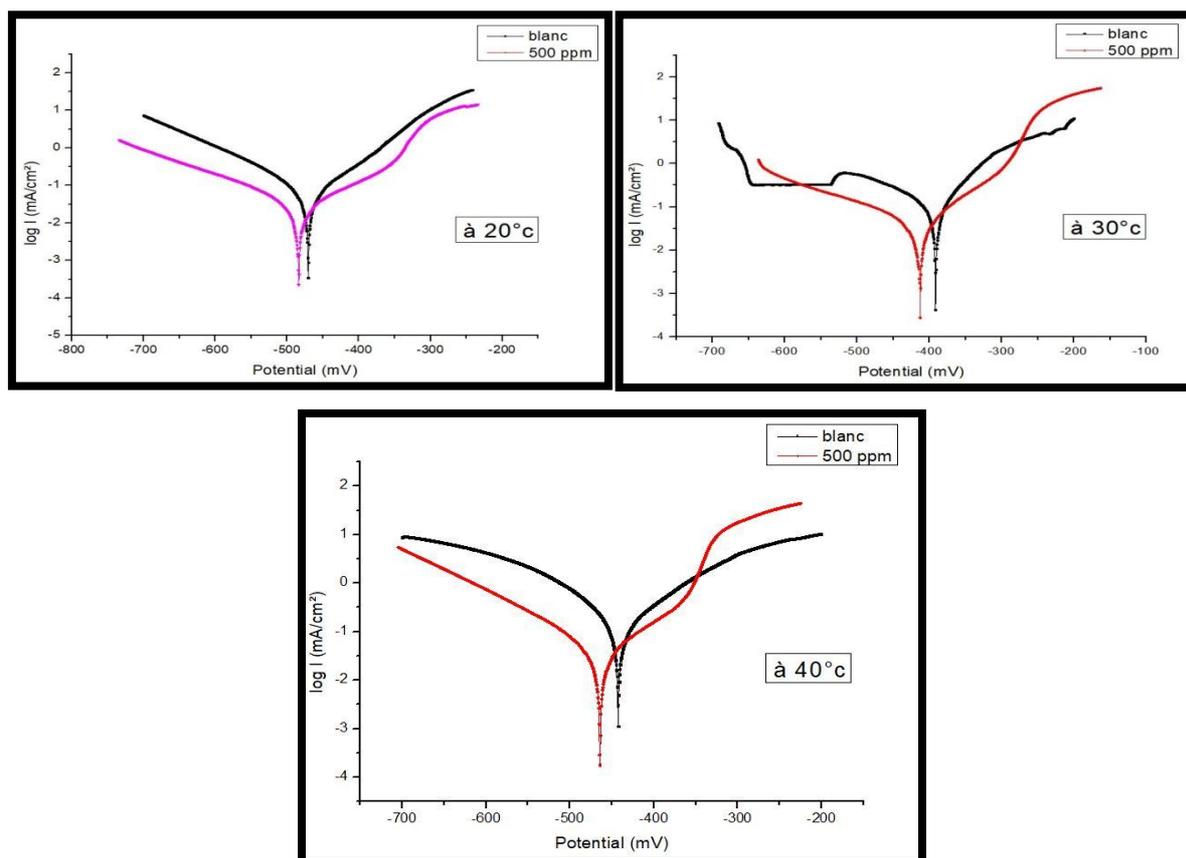
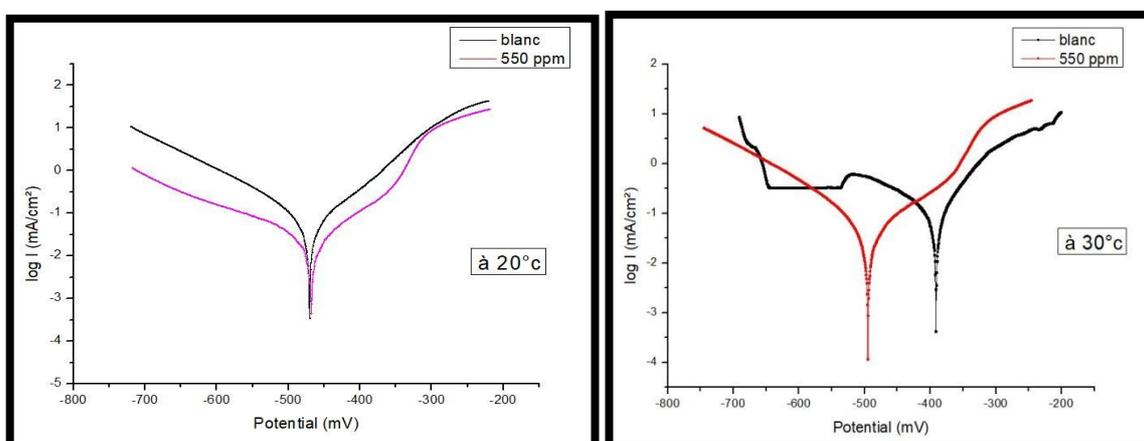


Figure 26 : Courbes de polarisation obtenue pour différentes température dans la solution HCl 1M sans et avec l'ajout d'extrait butanolique 500 mg.L⁻¹ de feuilles de *Echium italicum* L.



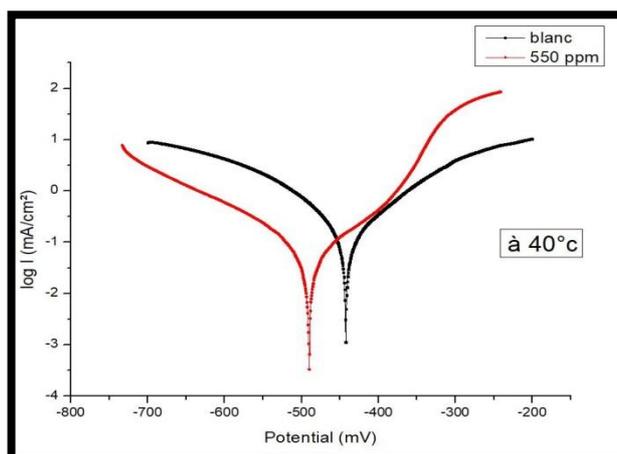


Figure 26 : Courbes de polarisation obtenue pour différentes températures dans la solution HCl 1M sans et avec l'ajout d'extrait butanolique 550 mg.L⁻¹ de racines de l'*Echium italicum L*

Tableau 14 : Résultats des essais d'impédance électrochimique dans la solution 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 500 et 550 mg L⁻¹ d'extrait butanolique des feuilles et des racines de l'*Echium italicum L*.

| T (°C) | Extrait butanolique C (mg/l) | Feuilles | | | | | |
|--------|---------------------------------|--------------------------------------|--|------|--|--------|--------|
| | | R _{ct} (Ω cm ²) | 10 ⁵ Q (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²) | n | C _{dl} (μF cm ⁻²) | θ | IE (%) |
| 20 | Blanc | 232,2 | 21 | 0.89 | 142.5 | - | - |
| | 500 | 889,9 | 18.8 | 0.69 | 47,87 | 0.7382 | 73,82 |
| 30 | Blanc | 117.9 | 20.8 | 0.92 | 92.7 | - | - |
| | 500 | 321.1 | 14 | 0.83 | 83.5 | 0.6355 | 63.55 |
| 40 | Blanc | 96.53 | 28.05 | 0.90 | 90.5 | - | - |
| | 500 | 248.3 | 20.5 | 0.89 | 83.07 | 0.6112 | 61.12 |
| T (°C) | Extrait butanolique C (mg/l) | Racines | | | | | |
| | | R _{ct} (Ω cm ²) | 10 ⁵ Q (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ⁻²) | n | C _{dl} (μF cm ⁻²) | θ | IE (%) |
| 20 | Blanc | 232,2 | 21 | 0,89 | 142,5 | - | - |

| | | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|------|-------|--------|-------|
| | 550 | 672,2 | 20,2 | 0,62 | 43,04 | 0.6546 | 65,46 |
| 30 | Blanc | 117.9 | 20.8 | 0.92 | 92.7 | - | - |
| | 550 | 290.3 | 17.2 | 0.71 | 71.62 | 0.5965 | 59.65 |
| 40 | Blanc | 96.53 | 28.05 | 0.90 | 90.5 | - | - |
| | 550 | 232.2 | 25.9 | 0.85 | 84.9 | 0.5842 | 58.42 |

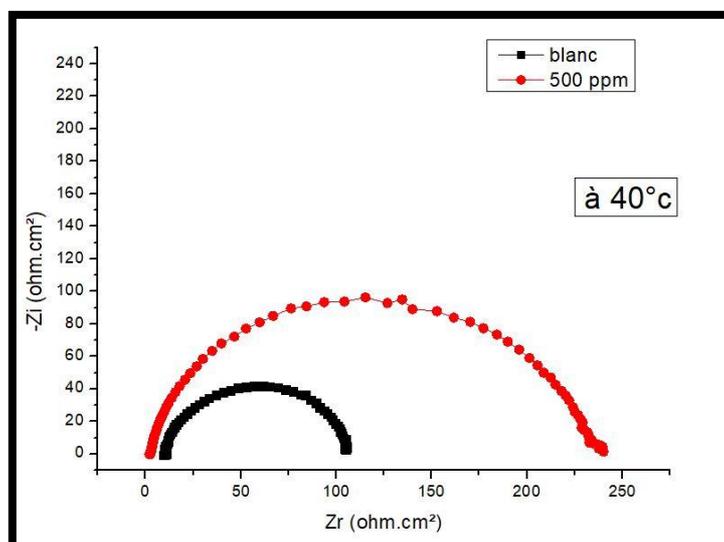
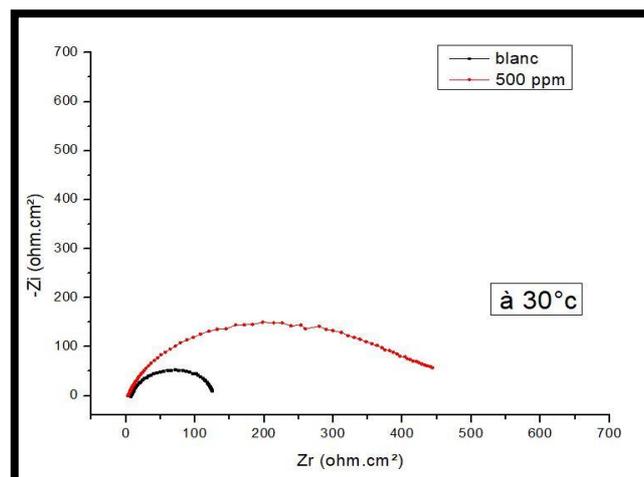
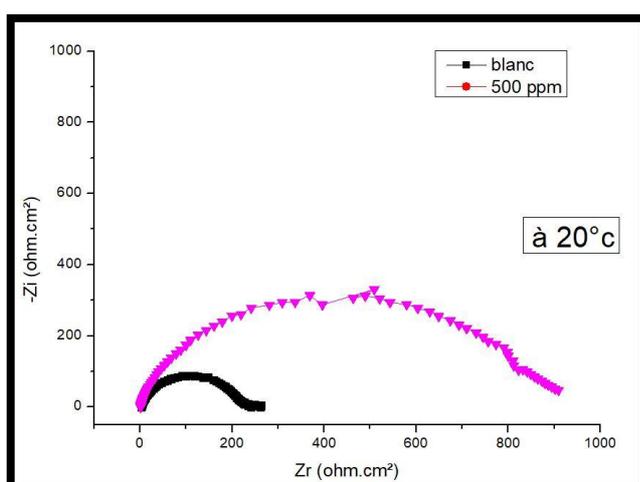


Figure 27 : Courbes de E.I.S obtenues pour différentes température (20, 30 et 40) C° dans la solution 1N HCl sans et avec l'ajout d'extrait butanolique 500 mg.L-1 de feuilles *Echium italicum L.*

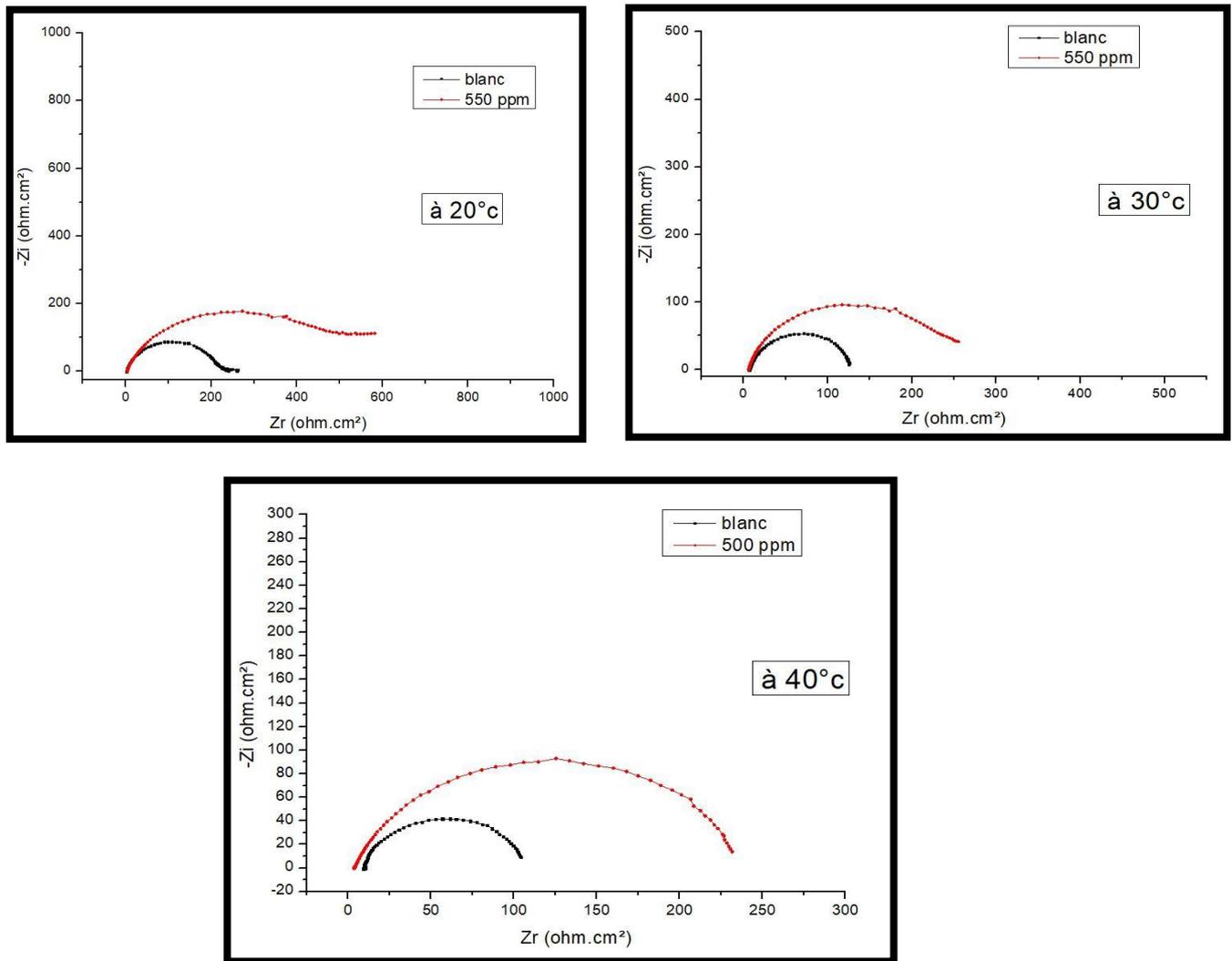


Figure 28 : Courbes de E.I.S obtenues pour différentes températures (20, 30 et 40) °C dans la solution 1N HCl sans et avec l'ajout d'extrait butanolique 550 mg.L⁻¹ de racines de *Echium italicum L.*

L'examen de ces résultats permet de faire les constatations suivantes :

- ✚ En absence et en présence de d'extrait butanolique des feuilles et des racines de *Echium italicum L.*, le comportement électrochimique de l'acier API5 L-X60 dépend de la température de la solution. En effet, la densité de courant de corrosion croit lorsque la température passe de 20 à 40 °C par contre la résistance de transfert de charge diminue. Ce constat confirme de plus la physisorption des molécules de l'inhibiteur_[7].
- ✚ A la température de 40 °C, sans l'ajout de l'extrait, on a enregistré une valeur maximale de la densité de courant de corrosion de l'ordre de 0.1386 mA.cm⁻², une

résistance de polarisation minimale de l'ordre de 96.53ohm. cm² et une capacité de double couche maximale de l'ordre de 90.5 μF. cm⁻² par conséquent, l'efficacité inhibitrice des feuilles et des racines de *Echium Italicum L.* passe de la valeur de l'ordre 73.82% et 65.46 à 20 °C à une valeur de l'ordre 61.12 % et 58.42 à 40 °C^[9].

- ✚ Le taux de recouvrement, très faible aux températures plus élevées, suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation^[8].

III. 3. 8. Circuit électrique équivalent (CCE) :

Après plusieurs tests de simulations par le logiciel EC-Lab, nous avons opté (Figure 29) pour le circuit équivalent par lequel la courbe du circuit simulée est plus proche de la courbe expérimentale (Figure 30) ce circuit est constitué d'une résistance de la solution (R_1), résistance de transfert de charge (R_2) et la capacité est classiquement remplacée par un élément à phase constant (CPE). Ce circuit s'adapte bien avec les informations données par les mesures d'impédances électrochimiques^[5].

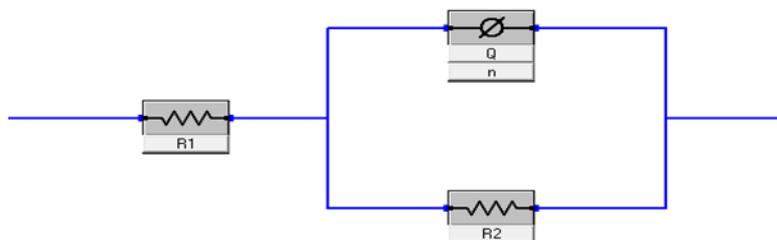


Figure 29 : CEE de l'acier API L-X60 dans la solution 1N HCl sans et avec l'ajout d'extrait butanolique de feuilles et de racines de *Echium italicum L.*

Les spectres d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, preuve de la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale, qui due à l'hétérogénéité de la surface métallique. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption des extraits et de la formation des couches poreuses^[5].

Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E. en l'absence et en présence des extraits sont présentées dans le tableau 14.

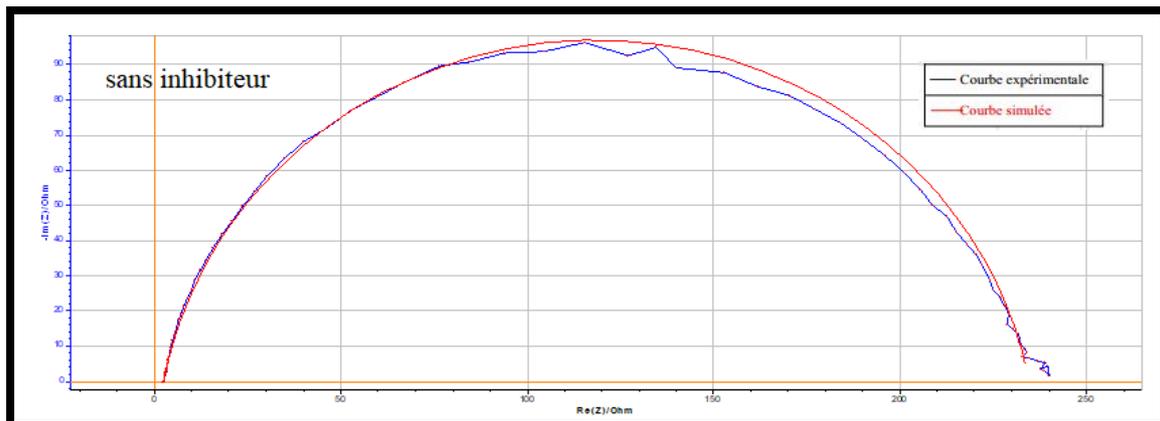
On note que les valeurs de la capacité de double couche (C_{dc}) ont été calculées à partir des valeurs de Q et n à l'aide de le logiciel déterminés graphiquement, en utilisant la formule de Brug^[5] :

$$C_{dc} = R_p \frac{1-n}{n} Q^n$$

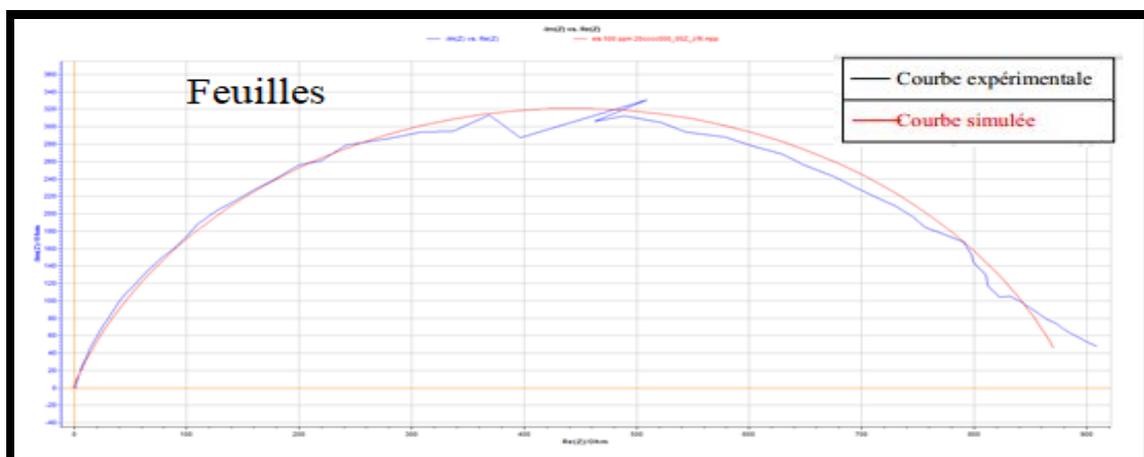
Q : Pseudo-capacité

n : Exposant, $0 < n \leq 1$, autrement dit coefficient d'aplatissement.

Sans l'ajout de l'extrait



Avec l'ajout de 500 mg.l⁻¹ d'extrait des feuilles.



Avec l'ajout 550 mg.l⁻¹ d'extrait des racines.

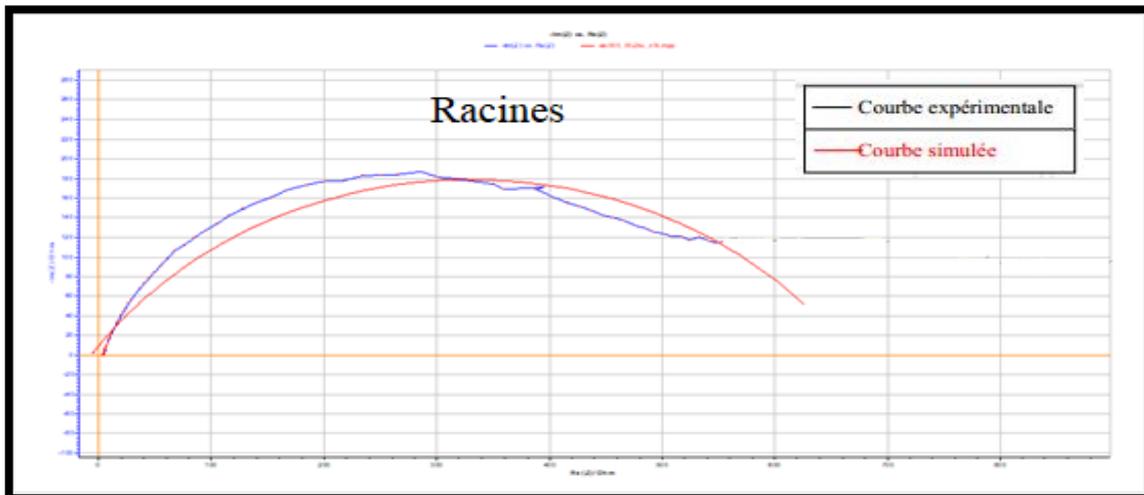


Figure30 : Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier API5 L-X60 dans la solution à 1M HCl sans et avec l'ajout d'extrait butanolique de *Echium italicum L.*

III. 3. 9. Conclusion :

Les résultats obtenus, mènent aux conclusions suivantes :

- ✚ D'après Les résultats obtenus et l'étude de deux méthodes (gravimétrie et électrochimie-courbe de polarisation et spectres d'impédance-), on conclue que la plante *Echium italicum L.* d'extrait butanolique feuilles et racines possède une efficacité inhibitrice sur l'acier API5 L-X60 dans une concentration respectivement de 550 et 550 ppm.
- ✚ Les données obtenues à partir des trois méthodes différentes : polarisation potentiodynamique, EIS et perte en poids sont en bons accords comme le montre la Figure 31.

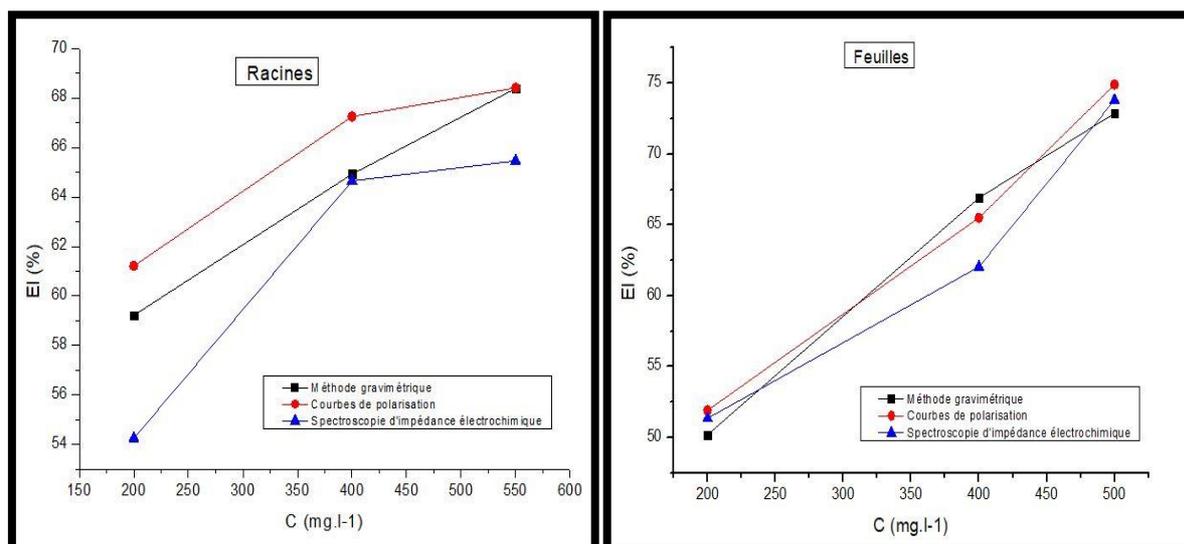


Figure 31 : Efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques dans la solution 1M HCl et à différentes concentrations de d'extrait butanolique des feuilles et des racines de *Echium italicum L.* et à 20 °C.

Références bibliographiques :

- [1] BAKCHICHE, B., HABATI, M., BENMEBAREK, A., & GHERIB, A. (2017). Caractéristiques physico-chimiques, concentrations des composés phénoliques et pouvoir antioxydant de quatre variétés de miels locales (Algérie). *Revue Marocaine des Sciences Agronomiques et Vétérinaires*, 6(1), 118-123.
- [2] Ezeoke, A. U., Obi-Egbedi, N. O., Adeosun, C. B., & Adeyemi, O. G. (2012). Synergistic effect of leaf extracts of *Cordia sebestena* L. and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(1), 5339-5355.
- [3] Hosseini, M., Mertens, S. F., & Arshadi, M. R. (2003). Synergism and antagonism in mild steel corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and hexamethylenetetramine. *Corrosion Science*, 45(7), 1473-1489. No. 7, p. 1473.
- [4] Ateya, B. G., El-Anadouli, B. E., & El-Nizamy, F. M. (1984). The adsorption of thiourea on mild steel. *Corrosion Science*, 24(6), 509-515.
- [5] N. DJEDDI. (2016). thèse de Doctorat, université Tébessa.
- [6] Abdel, A. M. S., & Saied, A. E. L. (1981). Inhibiting effect of some organic..... Zinc in phosphoric acid solutions. *Trans SAEST*, 16, 197.
- [7] Ma, H., Chen, S., Yin, B., Zhao, S., & Liu, X. (2003). Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions. *Corrosion Science*, 45(5), 867-882.
- [8] FIALA, A., & MECHEHOUD, Y. (2012). ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DU 2-(1, 3-DITHIETAN-2-YLIDENE)-3-OXOBUTANOATE DE METHYLE ET DU 2-(1, 3-DITHIOLAN-2-YLIDENE)-3-OXOBUTANOATE DE METHYLE SUR LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU NITRIQUE 3 MOL L⁻¹. *Sciences & Technologie A*, (35), 23-30.
- [9] Ma, H., Chen, S., Yin, B., Zhao, S., & Liu, X. (2003). Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions. *Corrosion Science*, 45(5), 867-882.

Les travaux élaborée dans notre travail ont portés sur la recherche de nouveau produit d'inhibition de la corrosion de l'acier (**API5L-X60**) vis-à-vis une solution d'acide chlorhydrique (1 M).

L'ensemble de ces travaux combine l'étude de l'activité antioxydante, l'étude gravimétrique et une étude électrochimique approfondie par deux techniques (courbes de polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance EIS) de deux extraits de l'**Echiumitalicum L.**

Cette étude accomplie a générée les résultats ci-dessous :

- L'évaluation du pouvoir antioxydant de toutes les phases extraites de l'**E.italicum L.** était remarquable et importante. Cette activité semble être liée à la présence des composés phénoliques. Les résultats ont été confirmés par deux méthodes : la première celle du piégeage du radical libre DPPH[•] et la deuxième méthode concerne le pouvoir de réduction du fer (**FRAP**). Cependant les extraits butanoliques d'**Echiumitalicum L.** ont été les plus puissants, la raison pour laquelle nous avons opté pour les tester comme inhibiteur de corrosion.
- L'étude gravimétrique a montrée que l'addition d'extrait butanolique dans la solution acide a provoquée une nette diminution de la vitesse de corrosion de l'acier étudié. Néanmoins, l'extrait des feuilles a présenté une efficacité inhibitrice de 72,88% à une concentration de 500 ppm et celui des racines une de 68,38% à une concentration de 550 ppm.
- La méthode de la spectroscopie d'impédance employée a confirmée la présence du caractère d'inhibition atténuant une efficacité de 73,82% à 500 ppm pour l'extrait des feuilles et de 65,46% à 550 ppm pour l'extrait des racines.
- Les essais par polarisation ont montrés une meilleure efficacité de l'inhibiteur d'extrait des feuilles avec 74,91% à 500 ppm et de 68,41% à 550 ppm pour l'extrait des racines.
- Les inhibiteurs étudiés ont présentés un caractère d'inhibition mixte et agissent par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier. L'étude a montré que l'adsorption de l'extrait des feuilles suit le modèle de l'isotherme de Freundlich tandis que celle de l'extrait des racines suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- L'extrait des feuilles de l'**Echiumitalicum L.** s'est révélé être un bon inhibiteur, et de ce fait notre contribution peut être utile pour prévenir les pertes causées par la corrosion de l'acier (**API 5L-X60**) sans nuire à l'environnement.

Pour une valorisation plus étendu de la plante investiguée dans ce travail, de nombreuses perspectives sont envisagées :

- Evaluer la synergie entre les deux extraits butanoliques, celui des feuilles et celui des racines à la recherche d'une meilleure efficacité.
- Evaluer l'efficacité inhibitrice de corrosion des extraits restant de cette plante.
- L'étude peut être étendue pour analyser l'effet de ces extraits dans d'autres médias corrosifs, et sur d'autres types d'aciers.
- Tester leur convenance vis-à-vis les différentes industries existantes ayant recours à ces produits.
- Enfin, une analyse chimique par HPLC couplée à la masse de l'extrait en question est importante afin d'avoir une idée sur les composés actifs responsables de cette inhibition de corrosion.