



Université Larbi Tébessi- Tébessa

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

Département *Sciences de la matière*

Filière : *Chimie*

Spécialité : *Chimie des produits naturels*

Année universitaire : 2021/2022



## Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

### Données d'identification du candidats (es) :

Nom et prénom du candidat : *Fantas Kauther et Ayed Khouloud*

Intitulé du Sujet : *Evaluation du pouvoir protecteur de surfaces métalliques  
par des extraits de plante*

### Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : *Hanini Karima*

Grade : *MCA*

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi – Tébessa-

Vu le procès-verbal de soutenance de la thèse sus citée comportant les réserves suivantes :

*Néant*

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

*quelques fautes d'orthographe*

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le :

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

*Hanini Karima*



Université Larbi Tébessi- Tébessa

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

Département de *Sciences de la matière*

Filière : *chimie*

Année universitaire 2021/2022



**Déclaration sur l'honneur de non-plagiat**  
(A joindre obligatoirement avec le mémoire)

Je, soussigné(e)

Nom et prénom : *Fontas Kaoutber*

Régulièrement inscrit (e) :

N de carte d'étudiant : *161634020192*

Année universitaire : *2021/2022*

Domaine : *Sciences de la matière*

Filière : *chimie*

Spécialité : *chimie des produits naturels*

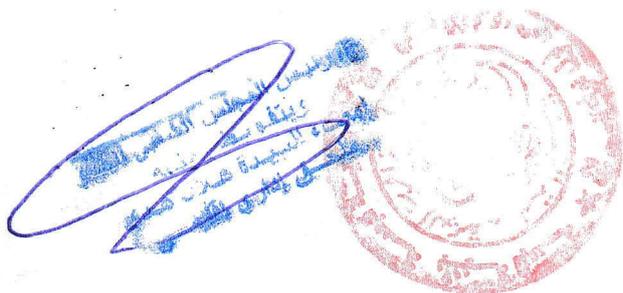
Intitulé :

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité, je certifie également que je n'ai ni copié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité de plagiat sont :

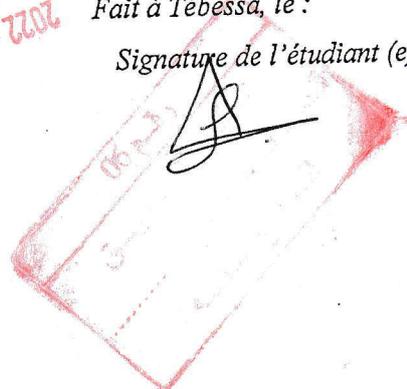
- L'annulation du mémoire avec possibilité de refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année de Master.
- L'exclusion définitive.



2022 06

Fait à Tébessa, le :

Signature de l'étudiant (e)





Université Larbi Tébessi- Tébessa

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

Département de *Sciences de la matière*

Filière : *Chimie*

Année universitaire 2021/2022



**Déclaration sur l'honneur de non-plagiat**  
(A joindre obligatoirement avec le mémoire)

Je, soussigné(e)

Nom et prénom : *Ayed Khoulouci*

Régulièrement inscrit (e) :

N de carte d'étudiant : *261634018900*

Année universitaire : *2021/2022*

Domaine : *Sciences de la matière*

Filière : *Chimie*

Spécialité : *Chimie des produits naturels*

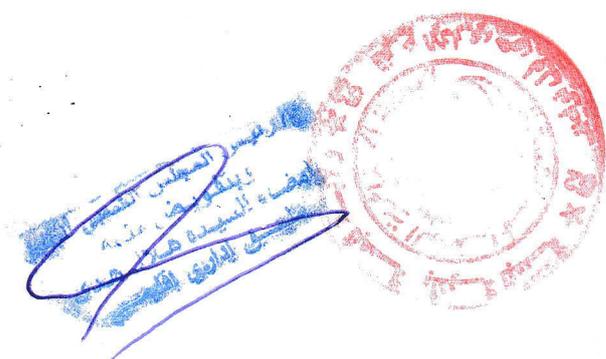
Intitulé :

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité, je certifie également que je n'ai ni copié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité de plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année de Master.
- L'exclusion définitive.



Fait à Tébessa, le :

Signature de l'étudiant (e)

# République Algérienne Démocratique 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 des sciences de la matière

## MEMOIRE DE MASTER

**Domaine** : Sciences de la matière

**Filière** : Chimie

**Option** : Chimie des Produits Naturels

## Thème :

### Evaluation du pouvoir protecteur de surfaces métalliques par des extraits de plante

Présenté par :

**FARTAS Kaouther**

**AYED Khoulood**

---

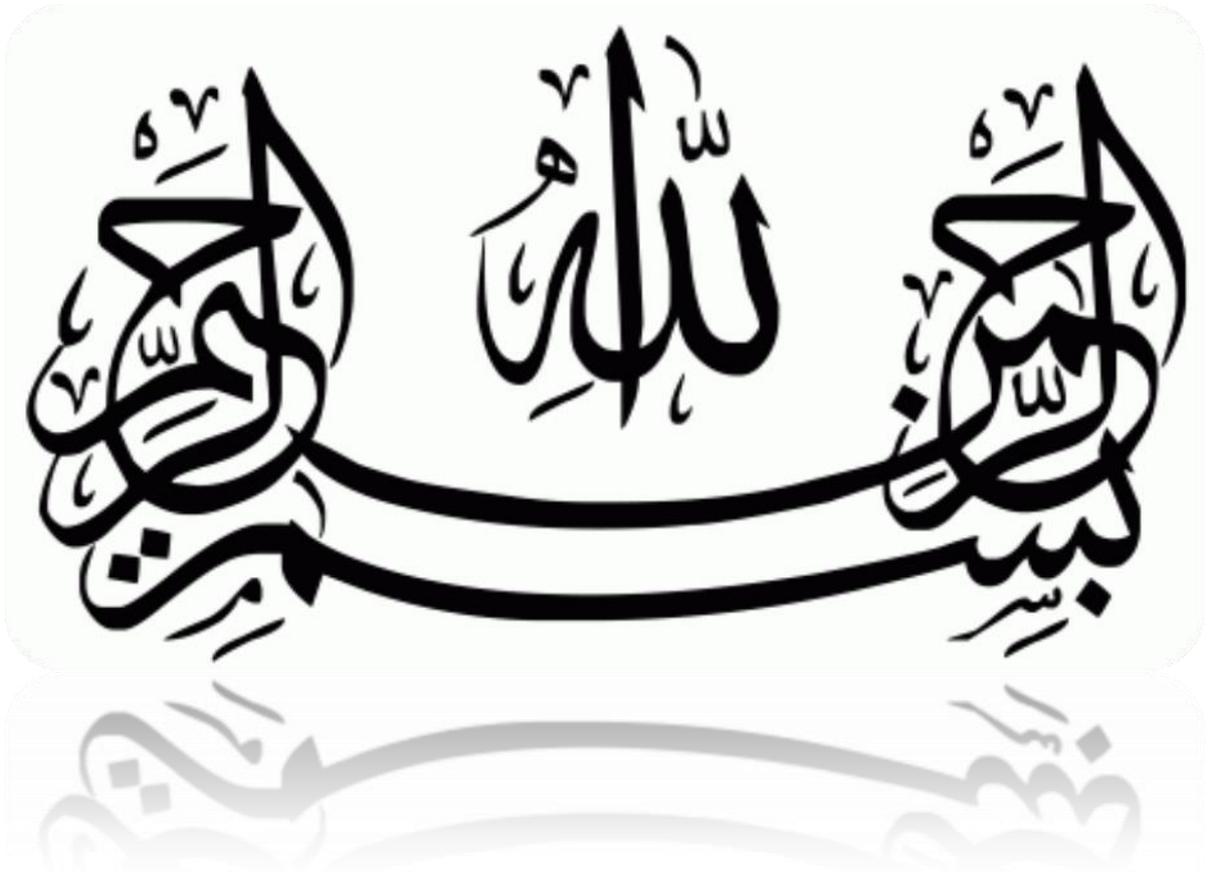
Devant le jury :

<b>HANINI karima</b>	<b>MCA</b>	Université de Tébessa	<b>Président</b>
<b>HAFSI Yasmina</b>	<b>MCB</b>	Université de Tébessa	<b>Examineur</b>
<b>BOUDIBA Louiza</b>	<b>Pr.</b>	Université de Tébessa	<b>Encadreur</b>

---

**Date de soutenance : 23- 06 – 2022**

Année universitaire 2021/2022



## ملخص

تم تقييم تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في محلول حمض الهيدروكلوريك IM بواسطة ثلاثة مستخلصات: (ثنائي كلورو ميثان (DCM) ، أسيتات الإيثيل (AcOEt) والبيوتانول (BuOH)) للنبات *Atriplex halimus* L. بواسطة طريقة فقدان الوزن والطرق الكهروكيميائية (الاستقطاب الديناميكي (Tafel) والتحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية (EIS)). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من دراسة فقدان الوزن أن الكفاءة التثبيطية تزداد مع زيادة تركيز المثبط (مستخلصات نباتنا) وتتنخفض مع زيادة درجة الحرارة. كل المستخلصات تم امتصاصها فيزيائياً و تلقائياً. المستخلصان (AcOEt و BuOH) قد اتبعتا الامتزاز من نوع Langmuir في حين اتبع المستخلص DCM الامتزاز من نوع Temkin. أظهرت منحنيات الاستقطاب أن هذه المستخلصات تعمل كمثبطات من النوع المختلط للتفاعلات الأنودية والكاثودية. كما بينت منحنيات الممانعة تكوين طبقة واقية مانعة للتآكل على سطح الفولاذ المدروس. بعد التركيز الحرج (1000 جزء في المليون)، تنخفض الكفاءة. النتائج التي تم الحصول عليها من التقنيات المختلفة في توافق جيد مع الظواهر المرصودة. أخيراً، يمكننا القول أن هذه الدراسة أظهرت أن مستخلص نبات *Atriplex halimus* L. له قوة تثبيط ضد تآكل الفولاذ الكربوني في البيئات الحمضية.

**الكلمات المفتاحية :** التثبيط، التآكل، الكربون الصلب، *Atriplex halimus* L.، الامتزاز.

## Résumé

L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M par trois extraits: (dichlorométhane (DCM), acétate d'éthyle (AcOEt) et butanol (BuOH)) de la plante *Atriplex halimus L.* a été évalué par les techniques gravimétrique et électrochimiques (polarisation potentiodynamique (Tafel) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)). Les résultats obtenus de l'étude gravimétrique ont montré que, l'efficacité inhibitrice a augmenté avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (les extraits de notre plante) et diminue avec l'accroissement de la température. Tous les extraits sont physisorbés spontanément. Les deux extraits (AcOEt et BuOH) ont suivis l'isotherme d'adsorption de type Langmuir et l'extrait DCM a, quant à lui, suivi l'isotherme d'adsorption de type Temkin. Les courbes de polarisation ont montré que ces extraits agissent comme inhibiteurs de type mixte pour les réactions anodique et cathodique. Les courbes d'impédance ont montré la formation d'une couche protectrice inhibitrice de la corrosion sur la surface de l'acier étudié. Au-delà de la concentration critique (1000ppm), l'efficacité chute. Les résultats obtenus à partir des différentes techniques étaient en bon accord avec les phénomènes observés. Enfin on peut dire que cette étude a montré que les extraits de la plante *Atriplex halimus L.* ont un pouvoir inhibiteur contre la corrosion des aciers au carbone dans les milieux acides.

**Mots clés :** Inhibition, corrosion, acier au carbone, *Atriplex halimus L.*, adsorption.

## Abstract

The corrosion inhibition of the of carbon steel in a 1M HCl solution, by three extracts (dichloromethane (DCM), ethyl acetate (AcOEt) and butanol (BuOH)) of the plant *Atriplex halimus L.*, was evaluated by gravimetric and electrochemical techniques (potentio-dynamic polarization (Tafel) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS)). The obtained results, from the gravimetric study, showed that the inhibitory efficiency increased with the increase of the inhibitor concentration (the extracts of our plant) and decreased with the increase in temperature. All the extracts are physisorbed spontaneously. The two extracts (AcOEt, and BuOH) have followed the Langmuir type adsorption isotherm, and the DCM extract followed the Temkin-type adsorption isotherm. Polarization curves showed that these extracts act as mixed-type inhibitors for anodic and cathodic reactions. The impedance curves showed the formation of a protective layer inhibiting corrosion on the surface of the studied steel. Beyond the critical concentration (1000ppm), the efficiency drops. The obtained results from the different techniques were in good agreement with the observed phenomena. Finally, this study showed that the *Atriplex halimus L.* plant extracts have an inhibiting power against the corrosion of carbon steels in acidic environments.

**Key words:** Inhibition, corrosion, carbon steel, *Atriplex halimus L.*, adsorption.



# *Dédicace*



*Je dédie ce travail*

*A ma mère Safia et mon père Ali*

*A mon frère et mes sœurs*

*A mon ancien employeur l'avocat*

*Ninouh Abdullah*

*A ma tante Mariam et son fils Adam*

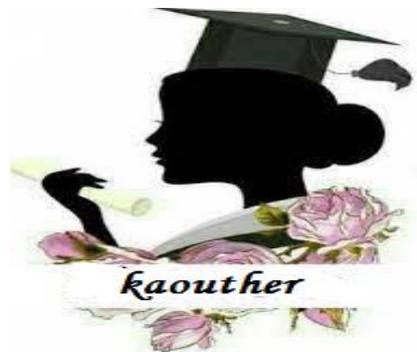
*A ma compagne dans ma vie*

*Nawal Makhzaniya*

*A toute ma famille*

*A tout mes amies et mes camarades*

*A toutes les personnes que j'aime*





# Dédicace



*A mon père Abed Kader décédé, que Dieu ait pitié de lui et lui fasse entrer dans les jardins de la félicité.*

*À ma chère mère Nadia, je lui dédie ma note de graduation, pour elle seulement, parce qu'elle m'a aidé à terminer mes études pour me voir réussir et pour son soutien et le confort qu'elle m'a réservé tout au long de ces années. Ses conseils ont toujours guidé mes pas vers le succès.*

*A mon frère et À mes sœurs qui ne cessent de m'encourager. A mes tantes.*

*A toute ma famille*

*A mes amis proches au travail de la sante, à l'importante force et soutien qu'ils m'ont fournis pour terminer mon cursus*

*A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*





# Remerciements



*Tout d'abord, je remercie vivement Dieu le tout puissant pour nous avoir donné le courage, la volonté de réussir et de terminer notre travail.*

*On exprime notre plus grande reconnaissance et nos remerciements à notre dirigeante de ce mémoire BOUDIBA LOUIZA, Professeur à l'université de Tébessa, d'avoir suivi la progression de nos recherches avec compétence et disponibilité. Nous la remercions très chaleureusement pour nous avoir constamment aidé, orienté et conseillé tout au long de ce travail.*

*Nous tenons à remercier Mme Hanini Karima, Maître de conférences A à l'université de Tébessa de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Nous exprimons nos vifs remerciements à madame HAFSI Yasmina, Maître Assistant à l'université de Tébessa d'avoir accepté de faire partie du jury, nous lui adressons l'expression de notre reconnaissance.*

*Enfin, nous tenons à remercier Soltani Habiba, qui n'a pas épargné de nous donner les informations nécessaires pour compléter cette note, et nous remercions également tous les professeurs qui nous ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

Tableau N <sup>o</sup>	Titre	Page
<b>CHAPITER I</b>		
1	Valeurs limites des éléments dans l'acier	07
<b>CHAPITER II</b>		
1	Répartition des espèces d'Atriplex dans le monde	33
2	Les Atriplex en Afrique du nord	33
3	Répartition des différentes espèces d'Atriplex en Algérie	34
4	Classification classique du genre Atriplex	38
5	Utilisations traditionnelles et pharmaceutiques d'Atriplex	41
<b>CHAPITER III</b>		
1	Composition chimique de l'acier <b>E24-2</b>	47
<b>CHAPITER IV</b>		
1	Influence de la concentration de l'EDCM, l'EBuOH et l'EAcOEt sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293 –313) K	64
2	Coefficient de corrélation pour chaque modèle d'isotherme à différentes températures	67
3	Paramètres thermodynamiques ( $R^2$ , $K_{ads}$ et $\Delta G_{ads}^\circ$ ) relatifs à l'adsorption des extraits l'Atriplex <i>halimus L.</i> sur la surface de l'acier étudié	71
4	Paramètres thermodynamiques ( $\Delta G_{ads}^\circ$ , $\Delta H_{ads}^\circ$ et $\Delta S_{ads}^\circ$ ) relatifs à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier étudié	74
5	Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence des extraits d'Atriplex <i>halimus L.</i> à différentes températures	78
6	Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier dans <b>HCl 1M</b> sans et avec l'ajout de différentes concentrations des extraits d'Atriplex <i>halimus L.</i> à 293K	81
7	Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier sans et avec l'ajout, des extraits d'Atriplex <i>halimus L.</i>	84

Figure N <sup>o</sup>	Titre	Page
<b>CHAPITER I</b>		
1	Mécanisme de la corrosion atmosphérique	09
2	Corrosion bactérienne : a) Image réelle, b) Image microscopique	09
3	Mécanisme de transformation des sulfates en sulfures en milieu bactérien	10
4	Corrosion électrochimique d'un métal bivalent dans un électrolyte qui contient l'oxygène	10
5	Mécanismes de corrosion	12
6	Corrosion de l'acier en milieu acide : a) Image réelle, b) Schéma	12
7	Morphologie de la corrosion	12
8	Corrosion uniforme : a) Image réelle ; b) Schéma	13
9	Corrosion Localisée : a) Image réelle ; b) Schéma	13
10	Corrosion par cavitation : a) Image réelle ; b) Schéma	14
11	Corrosion par érosion : a) Image réelle ; b) Schéma	14
12	Corrosion galvanique : a) Image réelle ; b) Schéma	15
13	Corrosion par piqures : a) Image réelle ; b) Schéma	15
14	Corrosion inter- granulaire : a) Image réelle ; b) Schéma	16
15	Corrosion sous contrainte : a) Image réelle ; b) Schéma	16
16	Classification des inhibiteurs de corrosion	21
17	Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	22
18	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence et l'absence d'un inhibiteur. a) cathodique, b) anodique et c) mixte	22
19	Formation d'un film passif	24
<b>CHAPITER II</b>		
1	Planche botanique de l'espèce <i>Atriplex halimus</i> : 1) Parcours, 2) Plante, 3) feuille, 4) Inflorescence mâle, 5) Inflorescence femelle, 6) Fruits, 7) Graine	40

CHAPITER III		
1	Explication des symboles et des chiffres dans le type d'acier	47
2	a) Acier avant polissage, b) Acier après polissage	48
3	Mesure de la surface des échantillons	48
4	Image montrant les appareils utilisés dans la technique gravimétrique : a) Anneaux en acier polis et attachés à des fils de pêche, b) Echantillons d'acier dans un bain marie	48
5	Photos représentative d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques	49
6	Situation géographique du lieu de récolte de la plante étudiée	50
7	Arbuste de <i>Atriplex halimus L.</i>	50
8	Protocole d'extraction de la plante <i>Atriplex halimus L.</i>	51
9	Montage des 3 électrodes : a) Image réelle ; b) Schéma	53
10	Dispositif des mesures électrochimiques (Voltalab PGZ 301)	54
11	Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques et droites de Tafel	55
12	Courbes de polarisation pour la cinétique d'activation	56
13	Courbes de polarisation pour la cinétique de diffusion	56
14	Courbes de polarisation pour la cinétique mixte	57
15	Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion : a) plus cathodique, b) destruction de l'oxyde métallique, c) passivation, d) disparition	58
16	Tracé de l'impédance dans le plan complexe (plan de Nyquist)	59
CHAPITER IV		
1	Immersion de l'acier dans la solution <b>HCl 1M</b>	62
2	Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion	63

3	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits de l' <i>Atriplex halimus L.</i> dans la solution <b>HCl 1M</b> à différentes températures : a) EAcOEt, b) EBuOH, c) EDCM	65
4	Effet de la température et de la concentration sur l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en présence et en absence des extraits de notre plante dans une solution <b>HCl 1M</b> : a) EAcOEt, b) EBuOH, c) EDCM	66
5	Isothermes de Langmuir des extraits d' <i>Atriplex halimus L.</i> à différentes températures : a) EAcOEt, b) EBuOH, c) EDCM	68
6	Isothermes de Freundlich des extraits d' <i>Atriplex halimus L.</i> à différentes températures : a) EAcOEt, b) EBuOH, c) EDCM	69
7	Isothermes de Temkin des extraits d' <i>Atriplex halimus L.</i> à différentes températures : a) EAcOEt, b) EBuOH, c) EDCM	70
8	Variation de $\ln k_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température : a) EAcOEt, b) EBuOH, c) EDCM	73
9	Variation du logarithme népérien de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les extraits: a) AcOEt, b) BuOH et c) DCM	76
10	Tracé d'Arrhenius de $\ln (V_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits d' <i>Atriplex halimus L.</i> : a) EAcOEt, b) EBuOH, c) EDCM	79
11	Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier dans <b>HCl 1M</b> sans et avec différentes concentrations des extraits d' <i>Atriplex halimus L.</i> : a) AcOEt, b) BuOH, c) DCM	82
12	Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier dans <b>HCl 1M</b> sans et avec différentes concentrations des extraits d' <i>Atriplex halimus L.</i> : a) AcOEt, b) BuOH, c) DCM	85
13	CEE de l'acier dans une solution <b>HCl 1M</b> sans et avec l'ajout des extraits d' <i>Atriplex halimus L.</i>	86
14	Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier dans la solution <b>HCl 1M</b> , a) avec l'ajout de l'EAcOEt, b) l'EBuOH, c) l'DCM, d)	87

	sans l'ajout de l'extrait	
15	Comparaison entre l'efficacité d'inhibition de la corrosion déterminée par gravimétrie, les courbes de polarisation, et les diagrammes impédance (SIE) pour différentes concentrations des extraits <i>d'Atriplex halimus L.</i> à 293 k.	88

Symbole	Signification	Unité
$C_{dc}$	Capacité de la double couche	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
C	Concentration	mg/L
$K_{ads}$	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	L/mg
$\beta_a$	Coefficient de Tafel anodique	V/décade
$\beta_c$	Coefficient de Tafel cathodique	V/décade
$\Delta G_{ads}^\circ$	Energie d'adsorption libre	KJ/mol
$\Delta H_{ads}^\circ$	Enthalpie standard d'adsorption	KJ/mol
$\Delta S_{ads}^\circ$	Entropie standard d'adsorption	J/mol.K
$E_a$	Energie d'activation	KJ/mol
$E_a^\circ$	Energie d'activation en absence de l'inhibiteur	KJ/mol
$E_{ainh}$	Energie d'activation en présence de l'inhibiteur	KJ/mol
$\Delta H_a^\circ$	Enthalpie standard d'activation	KJ/mol
$\Delta S_a^\circ$	Entropie standard d'activation	J/mol.K
Z	Impédance	$\Omega.cm^2$
Re (Z)	Partie réelle de l'impédance	$\Omega.cm^2$
Im (Z)	Partie imaginaire de l'impédance	$\Omega.cm^2$
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mol
$V_{corr}$	vitesse de la corrosion	$\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}^{-1}$
$\theta$	Taux de recouvrement	/
EI	Efficacité inhibitrice	%
T	Température	$^\circ\text{C}$
t	Temps	H
$R_{tc}$	Résistance de transfert de charge	$\Omega.cm^2$

Abréviation	Signification
NACE	National Association of Corrosion Engineers
HCl	Acide chlorhydrique
Cd	Cadmium
1 M	Une fois molaire
DCM	Dichlorométhane
AcOEt	Acétate d'éthyle
BuOH	n-Butanol
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
CEE	Circuit électrique équivalent
Hz	Hertz
min	Minute

	<b>Page</b>
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles	
Liste des abréviations	
<b>Introduction générale</b> .....	<b>01</b>
Références bibliographiques .....	<b>03</b>
<b>Chapitre I : L'acier et les phénomènes de corrosion</b>	
I. Introduction.....	<b>06</b>
II. L'acier.....	<b>06</b>
II.1. Définition.....	<b>06</b>
II.2. Classification des aciers.....	<b>06</b>
II.2.1. Aciers alliés.....	<b>06</b>
II.2.2. Aciers non alliés.....	<b>07</b>
III. La corrosion.....	<b>08</b>
III.1. Définition de la corrosion.....	<b>08</b>
III.2. Types de corrosion.....	<b>08</b>
III.2.1. Corrosion chimique.....	<b>08</b>
III.2.2. Corrosion biochimique (Corrosion bactérienne) .....	<b>09</b>
III.2.3. Corrosion électrochimique.....	<b>10</b>
III.3. Mécanismes de corrosion.....	<b>11</b>

III.4. Formes de corrosion.....	12
III.4.1. Corrosion uniforme (généralisée) .....	13
III.4.2. Corrosion localisée.....	13
III.4.2.1. Corrosion par cavitation.....	14
III.4.2.2. Corrosion par érosion.....	14
III.4.2.3. Corrosion galvanique.....	15
III.4.2.4. Corrosion par piqûres .....	15
III.4.2.5. Corrosion inter-granulaire.....	16
III.4.2.6. Corrosion sous contrainte.....	16
III.5. Facteurs de corrosion.....	17
III.6. Lutte contre la corrosion.....	18
IV. Les inhibiteurs de corrosion .....	20
IV.1. Définition d'un inhibiteur.....	20
IV.2. Propriétés d'un inhibiteur.....	20
IV.3. Classes des inhibiteurs.....	20
IV.3.1. Mécanismes d'action électrochimique.....	21
IV.3.2. Mécanismes d'action inter-faciale.....	23
IV.3.3. Nature des molécules inhibitrices.....	24
IV.4. Types d'adsorption des inhibiteurs organique (Isothermes d'adsorption)...	25
V. Références bibliographiques.....	27

I. Généralités.....	32
II. Géobotanique des Atriplex.....	32
II.1. Répartition dans le monde.....	32
II.2. Répartition en Afrique du nord .....	33
II.3. Répartition en Algérie.....	34
III. Résistances des Atriplex halimus aux différents stress .....	35
III.1. Résistance à la salinité.....	35
III.2. Résistance au froid.....	35
III.3. Résistance aux métaux lourds.....	35
III.4. Résistance à la sécheresse.....	35
IV. Phytosociologie des Atriplex .....	36
V. Rôle et importance des Atriplex.....	36
V.1. Economique.....	36
V.2. Ecologique.....	36
V.3. Pastoral.....	37
VI. Nomenclature, classification et description de l’Atriplex <i>halimus</i> L. ....	38
VII. Intérêts médicaux et utilisations de l’Atriplex <i>halimus</i> L. ....	40
VIII. Références bibliographiques.....	42

### CHAPITRE III : Matériel et Méthodes

I. Matériel.....	47
------------------	----

I.1. Matériau (l'acier étudié).....	<b>47</b>
I.2. Matériel végétal.....	<b>49</b>
I.2.1. Situation géographique .....	<b>49</b>
I.2.2. Récolte du matériel végétal.....	<b>50</b>
I.2.3. Extraction.....	<b>51</b>
I.3. Solution corrosive.....	<b>52</b>
I.4. Electrolyte.....	<b>52</b>
II. Méthodes.....	<b>52</b>
II.1. Introduction.....	<b>52</b>
II.2. Méthode gravimétrique.....	<b>52</b>
II.3. Méthodes électrochimiques.....	<b>51</b>
II.3.1. Techniques stationnaires.....	<b>54</b>
II.3.1.1.Courbe de polarisation de Tafel.....	<b>54</b>
II.3.1.2. Potentiel en circuit ouvert (O.C.P) .....	<b>57</b>
II.3.2. Techniques non stationnaires.....	<b>58</b>
II.2.3.1.Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).....	<b>58</b>
III. Références bibliographiques.....	<b>60</b>

## **CHAPITRE IV: Résultats et discussions**

I. Introduction .....	<b>62</b>
II. Méthode gravimétrique.....	<b>62</b>

II.1. Optimisation du temps d'immersion de l'acier dans la solution acide.....	62
II.2. Influence de la concentration des extraits de notre plante et de la température sur la vitesse de corrosion.....	63
II.3. Modèles d'isothermes.....	66
II.3.1. Mécanisme d'adsorption de tous les extraits .....	71
II.3.2. Energie d'activation apparente ( $E_a$ ).....	75
III. Méthodes électrochimiques.....	80
III.1. Courbes de polarisation.....	80
III.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	83
IV. Circuit électrique équivalent.....	86
V. Etude comparative des résultats obtenus par les deux méthodes (méthode gravimétrique et électrochimique).....	87
VI. Références bibliographiques.....	89
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>94</b>

# ***INTRODUCTION***

## ***GENERALE :***



L'acier au carbone est l'un des plus importants matériaux d'ingénierie utilisé dans diverses applications industrielles en raison de ses bonnes propriétés mécaniques et de son faible Coût [1]. Il est utilisé dans les gros tonnages en marine, le traitement chimique, la production et le raffinage du pétrole, le matériel de construction et le traitement des métaux [2]. Cependant sa tendance à sa détérioration, dans des conditions environnementales précises, est un processus inévitable, communément appelé corrosion [3,4].

La corrosion des matériaux est définie comme leur destruction, causée par l'action chimique ou électrochimique du milieu environnant, associée à des pertes économiques importantes [5]. Ce phénomène se produit au quotidien car il est spontané [6].

Les métaux et leurs alliages sont exposés à l'action des acides dans différentes industries [7], tels que le décapage à l'acide, le nettoyage industriel, le décalaminage à l'acide et l'acidification des puits de pétrole, où ils sont sévèrement corrodés [8-10]. La corrosion de l'acier dans de tels environnements et son inhibition constituent un problème complexe dans plusieurs processus industriels [2].

Pour éviter la dégradation des métaux, qui se produit notamment en surface, plusieurs méthodes sont utilisées telles que les revêtements métalliques et non métalliques, la protection électrochimique et l'application des inhibiteurs, qui est considérée comme la première ligne de défense, en particulier dans les industries pétrolières et de transformation [11, 12].

Les inhibiteurs de corrosion fonctionnent principalement en modifiant la surface du métal via l'adsorption des molécules d'inhibiteur entraînant la formation d'une couche protectrice [13, 14] même à très faible concentration [15]. Malheureusement, la plupart des inhibiteurs organiques sont toxiques, très coûteux et peu respectueux de l'environnement [7], est pour cela que les recherches s'orientent vers l'exploration de nouveaux inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement [16], disponibles, et peu coûteux, tels que les produits naturels issus des animaux ou des végétaux [17,4] appelés « Inhibiteurs verts ».

Le genre *Atriplex* appartient à la famille des Chenopodiaceae, comprend près de 420 espèces réparties dans les diverses régions du monde, parmi ces espèces citons, *l'Atriplex halimus L.* (Noms usuels Gtaf, Arroche Halime, Pourpier de mer) [18], poussant généralement dans les sols salés [19,20] et utilisé en médecine traditionnelle algérienne pour traiter plusieurs maladies telles que le rhumatisme, la fièvre, etc. [21].

Le but de la présente étude est l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des trois extraits de la

plante *Atriplex halimus L.* contre la corrosion de l'acier E24-2 en milieu acide chlorhydrique une fois molaire.

Ce mémoire est réparti en quatre chapitres, de la façon suivante :

Après à une introduction générale,

- ✓ Le premier chapitre présentera une synthèse bibliographique comportant une approche générale sur la corrosion, l'acier et les inhibiteurs,
- ✓ Le deuxième chapitre donnera des généralités sur la plante étudiée (*Atriplex halimus L.*),
- ✓ Le troisième chapitre fournira l'ensemble des matériels et méthodes expérimentales utilisés lors de ce travail,
- ✓ Le quatrième chapitre sera dédié aux différents résultats et à la discussion,
- ✓ Enfin, nous finirons par une conclusion et des perspectives.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Duran, B., L. Yurttas, et al. (2021). "Arylamino Substituted Mercaptoimidazole Derivatives as New Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acidic Media: Experimental and Computational Study." *Journal of Electrochemical Science and Technology* **12**(3): 365-376.
- [2] Hegazy, M., A. El-Etre, et al. (2016). "Novel cationic surfactants for corrosion inhibition of carbon steel pipelines in oil and gas wells applications." *Journal of Molecular Liquids* **214**: 347-356.
- [3] Li, X., S. Deng, et al. (2009). "Adsorption and inhibition effect of 6- benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0 M HCl." *Electrochimica Acta* **54**(16): 4089-4098.
- [4] Obot, I., N. Ankah, et al. (2017). "8-Hydroxyquinoline as an alternative green and sustainable acidizing oilfield corrosion inhibitor." *Sustainable Materials and Technologies* **14**: 1-10.
- [5] Gutiérrez, E., J. A. Rodríguez, et al. (2016). "Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives." *Corrosion Science* **108**: 23-35.
- [6] Kaskah, S. E., M. Pfeiffer, et al. (2017). "Surface protection of low carbon steel with N-acyl sarcosine derivatives as green corrosion inhibitors." *Surfaces and Interfaces* **9**: 70-78.
- [7] Obot, I. and N. Obi-Egbedi (2010). "Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: experimental and theoretical investigation." *Corrosion Science* **52**(1): 198-204.
- [8] Hu, Z., Y. Meng, et al. (2016). "Experimental and theoretical studies of benzothiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl." *Corrosion Science* **112**: 563-575.
- [9] Al-Fahemi, J. H., M. Abdallah, et al. (2016). "Experimental and theoretical approach studies for melatonin drug as safely corrosion inhibitors for carbon steel using DFT." *Journal of Molecular Liquids* **222**: 1157-1163.
- [10] Usher, K., A. Kaksonen, et al. (2014). "Critical review: microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes." *International Biodeterioration & Biodegradation* **93**: 84-106.
- [11] Amadi, S. and C. Ukpaka (2013). "Corrosion performance and application limits of materials in oil field." *International Journal of Applied Chemical Science Research* **1**(10): 182-194.
- [12] Obot, I., S. Umoren, et al. (2015). "Theoretical prediction and electrochemical evaluation of

vinylimidazole and allylimidazole as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **21**: 1328-1339.

[13] Umoren, S. A., M. M. Solomon, et al. (2018). "Comparative studies on the corrosion inhibition efficacy of ethanolic extracts of date palm leaves and seeds on carbon steel corrosion in 15% HCl solution." *Journal of Adhesion Science and Technology* **32**(17): 1934-1951.

[14] Kaskah, S. E., M. Pfeiffer, et al. (2017). "Surface protection of low carbon steel with N-acyl sarcosine derivatives as green corrosion inhibitors." *Surfaces and Interfaces* **9**: 70-78.

[15] Obot, I. and N. Obi-Egbedi (2011). "Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: Experimental and theoretical investigations." *Current Applied Physics* **11**(3): 382-392.

[16] Chaitra, T. K., K. N. S. Mohana, et al. (2015). "Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media." *Journal of Molecular Liquids* **211**: 1026-1038.

[17] Hussin, M. H. and M. J. Kassim (2011). "The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl." *Materials Chemistry and Physics* **125**(3): 461-468

[18] Badache, A. H. (2005). Etude expérimentale de l'influence des sels solubles sur le comportement d'*Atriplex halimus* L, INA.

[20] Rezkallah, C., R. Djemai, et al. (2014). "Les effets d'irrigation par l'eau salée sur les propriétés physico-chimiques d'un sol planté avec *Atriplex halimus*." *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie* **10**(1).

[21] Touati, L., T. Hamel, et al. (2020). "Sur la présence d'*Atriplex canescens* (Amaranthaceae) en Algérie: écologie, taxonomie et biogéographie." *Fl. Medit* **30**: 33- 38.

[22] Ounaissia, K., L. Ailane, et al. (2019). "Anatomical Study of *Atriplex halimus* L.(Guettaf) Growing under the Climatic Conditions of Biskra-Algeria."

# ***CHAPITER I :***

## **L'acier et les phénomènes de corrosion**



## **I. INTRODUCTION :**

Les matières exposées à des milieux agressifs risquent d'avoir des modifications chimiques et physiques de dégradations appelées « corrosion » lorsque le matériau est un métal ou un mélange de métaux. Cette destruction est un phénomène spontané de retour d'un métal à son état d'origine, thermodynamiquement plus stable (sous forme d'oxydes, de sulfures, etc.) [1]. Selon le type de matériau et les conditions environnementales, on peut s'attendre à différents phénomènes de corrosion. Ils peuvent être divisés en deux types uniforme et non uniforme [2].

## **II. L'ACIER :**

### **II.1. DEFINITION** [3] :

L'acier est un alliage à base de fer additionné d'un faible pourcentage de carbone (de 0.008% à environ 2 % en masse). La teneur en carbone a une influence considérable sur les propriétés de l'acier : en deçà de 0.008 %, l'alliage est plutôt malléable et on parle de «fer» ; au-delà de 2 %, les inclusions de carbone sous forme graphite fragilisent la microstructure et on parle de fonte. Entre ces deux valeurs, l'augmentation de la teneur en carbone a tendance à améliorer la résistance mécanique et la dureté de l'alliage ; on parle d'aciers « doux, mi-doux, mi-durs, durs ou extra-durs ».

On peut néanmoins leur reconnaître quelques inconvénients, notamment leur mauvaise résistance à la corrosion, mais à laquelle on peut remédier, soit par divers traitements de surface (peinture, galvanisation à chaud, etc.), soit par l'utilisation de matériau dits « inoxydable ». Par ailleurs, les aciers sont difficilement modulables, donc peu recommandés pour les pièces de formes volumineuses.

### **II.2. CLASSIFICATION DES ACIERS** [4] :

Les aciers sont classés en deux groupes :

- Aciers alliés (faiblement et fortement alliés).
- Aciers non alliés (aciers ordinaires et aciers spéciaux, etc.).

#### **II.2.1. Les aciers alliés :**

Ces types d'aciers sont obtenus par l'addition volontaire d'éléments d'alliage. Ce sont des aciers contenant, outre le fer et le carbone un ou plusieurs éléments destinés à améliorer leurs propriétés mécaniques. Leur élaboration s'effectue dans le four Martin, le four électrique ou le creuset.

### ✓ Les aciers faiblement alliés :

Ce sont des aciers dont la teneur, en n'importe quel élément d'addition, ne doit pas dépasser 5%, ils sont désignés par :

- Un nombre indiquant la teneur moyenne en carbone exprimé en centième pour cent.
- Suivi de symboles normalisés des éléments alliés dans l'ordre des teneurs décroissantes.
- Les symboles sont suivis par des nombres indiquant la teneur moyenne des éléments d'addition multiplié par 4 pour les éléments C, K, M, N, S et par 10 pour tous les autres éléments.

### ✓ Les aciers fortement alliés :

Ce sont des aciers caractérisés par la présence d'un ou de plusieurs éléments d'addition et au moins un de ces éléments a une teneur supérieure à 5 %. Dans cette catégorie, on trouve les aciers inoxydables, les aciers rapides pour la confection d'outils, les aciers à résistance thermique, etc.

#### II.2.2. Aciers non alliés [5] :

Ce sont les aciers au carbone dont la teneur varie entre 0,1 et 2,1%, mais pratiquement jusqu'à 1,7% seulement. Une augmentation de la teneur en carbone se manifeste par une augmentation de la limite d'élasticité, de la résistance à la traction et de la dureté. La soudabilité des aciers devient de plus en plus difficile.

### ✓ Les aciers ordinaires sans traitement thermique [4] :

Les aciers ordinaires correspondent à des produits de grande consommation. Ils sont obtenus dans les convertisseurs et fours martin. Ce sont des aciers qui n'ont pas fait l'objet d'une addition volontaire d'éléments d'alliage et qui ne doivent pas dépasser la valeur limite comme le montre le tableau 1 ci-dessous.

**Tableau 1:** Valeurs limites des éléments dans l'acier.

Eléments	P+S	Si+Mn	Ni	Cr	Mo	V	W	Co	Al	Ti	Cu	Pb
%	0,20	2	0,5	0,25	0,10	0,05	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,10

Deux solutions se présentent pour les désigner :

- a. La lettre A :** est utilisée pour les aciers de constructions mécaniques

**Exemple :** A 60 – 3

A : Acier ordinaire.

60 : Résistance minimale à la rupture à la traction 60 daN/mm<sup>2</sup>.

3 : Indice de qualité.

**b. La lettre E :** est utilisée pour désigner les aciers destinés à la construction métallique.

**Exemple :** E 24 – 2

E : Acier ordinaire.

24 : Limite d'élasticité minimale de 24 daN/mm<sup>2</sup>.

2 : Indice de qualité.

### III. LA CORROSION :

#### III.1. DEFINITIONS DE LA CORROSION :

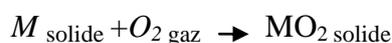
NACE (National Association of Corrosion Engineers), la référence mondiale en matière de corrosion, définit la corrosion comme la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est à dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes (contraction par exemple), soit même en milieu biologique (bactéries se déposant dans les tuyauteries industrielles par exemple) le rendant inutilisable pour une application prévue [6, 7].

#### III.2. TYPE DE CORROSION :

En fonction de la nature du milieu environnant, avec lequel le matériau interagit, la corrosion peut être classée en trois grandes catégories : chimique, bactérienne et électrochimique [8].

##### **III.2.1. Corrosion chimique [9] :**

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse (ex : l'atmosphère). Pour une telle corrosion le processus d'oxydoréduction s'effectue dans le domaine atomique, sans la présence d'électrolyte (figure 1) ; cela signifie qu'il n'y a pas de passage de courant électrique. La réaction qui se produit est la suivante :



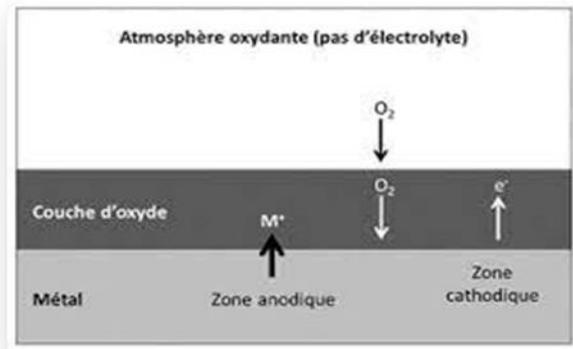


Figure 1 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique.

### III.2.2. Corrosion bactérienne :

La corrosion bactérienne (figure 2) est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure  $H_2S$  (figure 3).

La pollution locale du milieu corrosif en  $H_2S$  et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [10].

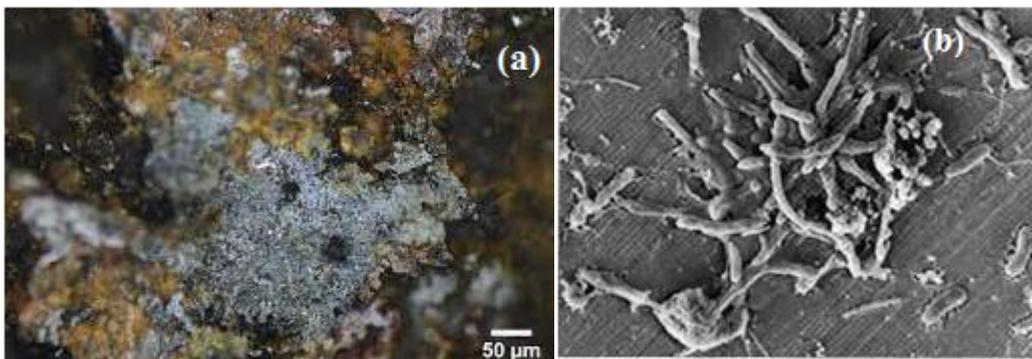
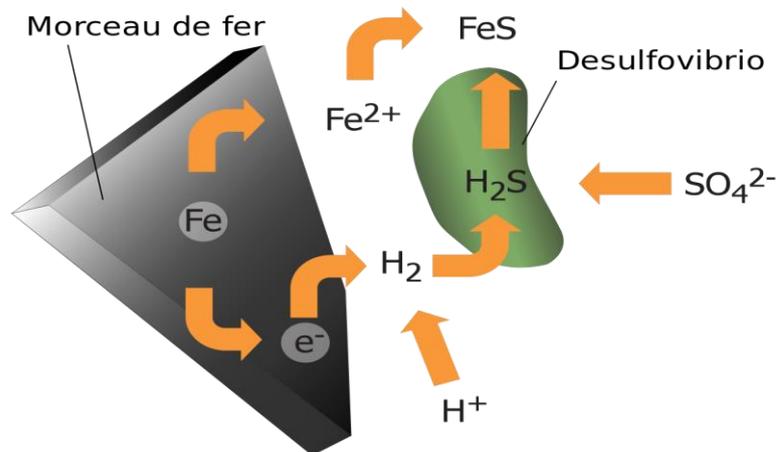


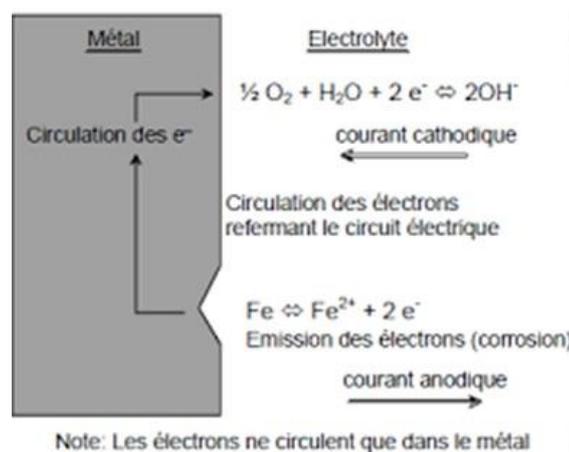
Figure 2 : Corrosion bactérienne : a) Image réelle, b) Image microscopique.



**Figure 3 :** Mécanisme de transformation des sulfates en sulfures en milieu bactérien.

### III.2.3. Corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. Ces hétérogénéités déterminent la formation à la surface du métal de microanodes et de microcathodes qui constituent des micro-piles. Avec un courant électrique qui circule entre les électrodes. Les zones appelées anodes sont attaquées et les zones appelées cathodes sont le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction (figure 4) [11].



**Figure 4 :** Corrosion électrochimique d'un métal bivalent dans un électrolyte qui contient l'oxygène.

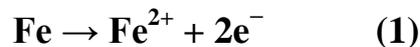
**III.3. MECANISMES DE CORROSION** [10, 11] :

Lorsque une structure présente des hétérogénéités de fabrication et se trouve dans un environnement corrosif, il ya apparition d'une pile électrochimique dans plusieurs de ses parties à cause de la création de différents potentiels électriques.

La surface du matériau est alors constituée de beaucoup de micro-piles, avec des parties anodiques où les électrons sont libérés et des parties cathodiques où les électrons sont consommés. Ce phénomène peut se dérouler en deux étapes :

## ➤ Première étape

En présence d'un électrolyte, l'acier (par exemple) s'oxyde en ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) selon la réaction suivante :

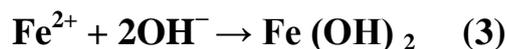


Les ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  en solution peuvent s'oxyder en ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ .

Pour compenser la charge échangée lors de la réaction anodique (1) la réaction cathodique de réduction de l'oxygène dissous se produit sur la même électrode (2) générant un courant égal (en valeur absolue) à celui de la réaction anodique :

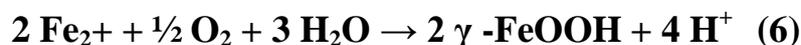


En milieu fortement alcalin, les ions hydroxyle ( $\text{OH}^{-}$ ) dans la solution se combinent aux ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et précipitent en hydroxyde ferreux à la surface de l'acier, lorsque la concentration en ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) est assez élevée :



## ➤ Deuxième étape

L'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  peut réagir avec l'eau et l'oxygène présents à la surface du matériau pour former de l'oxyde ferrique hydraté ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) (figure 5), ou de la magnétite hydratée ( $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ ), ou bien évoluer en goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) ou lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) selon les différentes réactions suivantes :



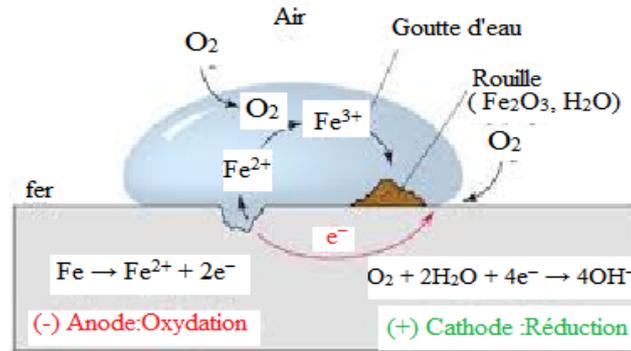


Figure 5 : Mécanismes de corrosion.

La corrosion n'existe que lorsqu'un potentiel électrochimique est présent. Le potentiel électrochimique peut être généré, soit par une différence dans la nature des aciers ou par une différence de concentration de certains ions au voisinage de l'acier (cas des Cl<sup>-</sup>) (figure 6).

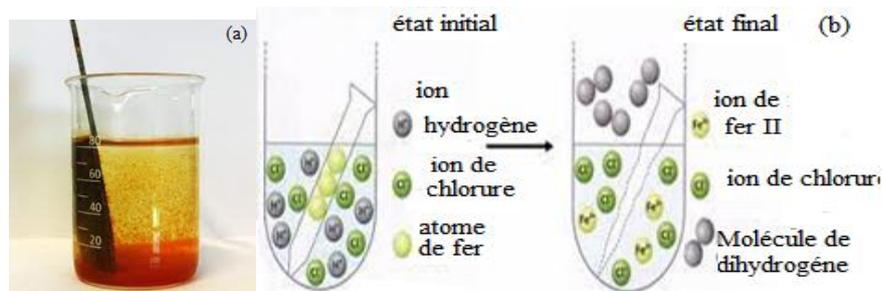


Figure 6 : Corrosion de l'acier en milieu acide : a) Image réelle, b) Schéma.

### III.4. Formes de corrosion [1] :

Les dommages de la corrosion présentent deux morphologies principales (figure7) sur la surface exposée :

- Sur toute la surface (corrosion dite généralisée ou uniforme)
- Seulement sur une petite partie de la surface (corrosion dite localisée).

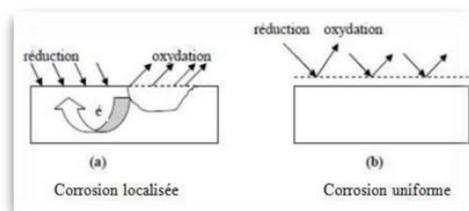


Figure 7: Morphologie de la corrosion.

### III.4.1. Corrosion uniforme ou générale :

La corrosion générale est une forme de corrosion plus répandue correspondant à une diminution uniforme de l'épaisseur du métal. Elle se caractérise par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit sur la surface exposée (figure 8). La corrosion générale peut être empêchée ou réduite par le choix approprié des matériaux, par l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion ou par la protection cathodique [12].

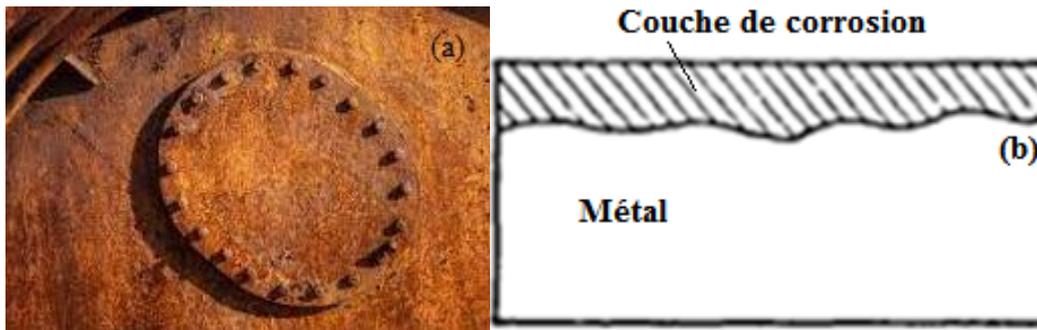


Figure 8 : Corrosion uniforme : a) Image réelle ; b) Schéma.

### III.4.2.2. Corrosion Localisée :

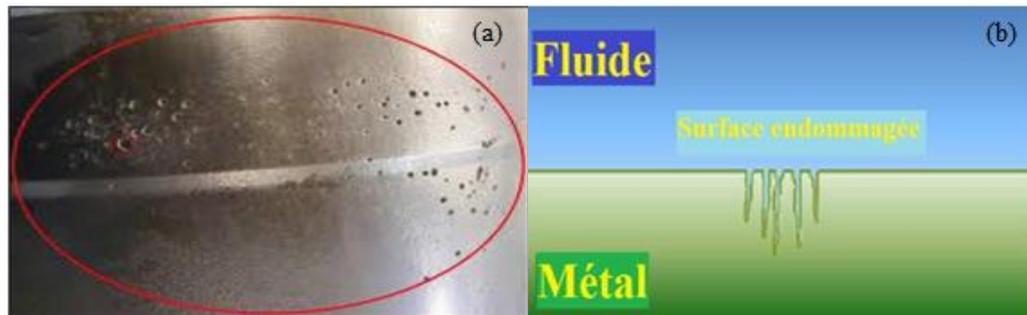
C'est un phénomène de corrosion concentré à certains endroits spécifiques d'une surface métallique qui est très petite par rapport à l'ensemble de la surface métallique qui ne se corrode pas (figure 9). Elle peut se présenter sous différentes formes comme la corrosion galvanique, sous contraintes, inter-granulaire, etc. [13].



Figure 9 : Corrosion Localisée : a) Image réelle ; b) Schéma.

### III.4.2.3. Corrosion par cavitation :

C'est un type particulier de corrosion par érosion qui est causée par la formation de bulles de vapeur dans un environnement corrosif près d'une surface métallique (figure 10). Quand les bulles s'effondrent, l'attaque se produit, par exemple : la turbulence hydraulique, les hélices de navire, etc. Elle ressemble à la corrosion par piqûres, mais la surface est rugueuse et a de nombreux puits rapprochés [14].



**Figure 10 :** Corrosion par cavitation : a) Image réelle ; b) Schéma.

### III.4.2.4. Corrosion par érosion :

C'est l'augmentation de l'attaque d'un métal en raison du mouvement rotatif entre un milieu corrosif et la surface du métal (figure 11). Ce type de corrosion est habituellement associé à des systèmes où l'on rencontre des fluides ou des gaz corrosifs circulant à grande vitesse, comme dans les tuyauteries, les pompes, les condenseurs, etc. L'environnement de cette corrosion est la présence et la taille des bulles d'air, la composition chimique, les solides en suspension, la résistance à la corrosion et les propriétés métallurgiques des métaux et des alliages [14].



**Figure 11 :** Corrosion par érosion : a) Image réelle ; b) Schéma.

### III.4.2.3 Corrosion galvanique :

Elle se produit lorsqu'il existe une différence de potentiel entre deux métaux différents, proches l'un de l'autre et immergés dans une solution corrosive (figure 12). Cette différence de potentiel produit un flux d'électrons entre les métaux [14].

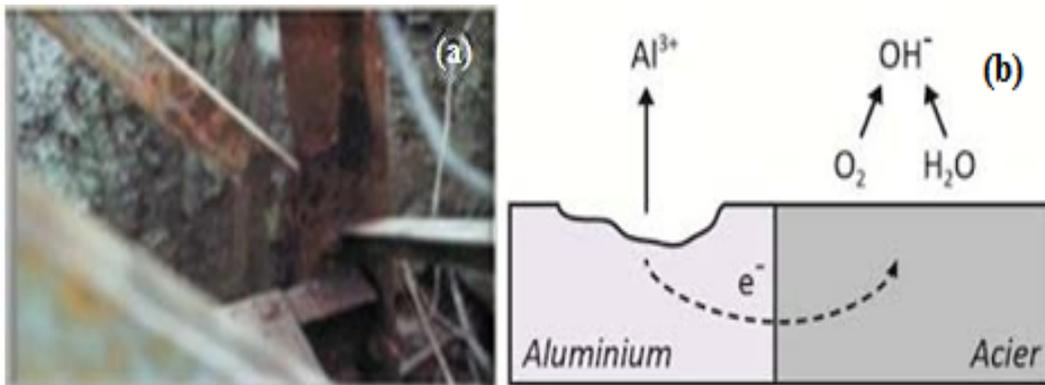


Figure 12 : Corrosion galvanique : a) Image réelle ; b) Schéma.

### III.4.2.4. Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres survient souvent sur les métaux de base, qui sont protégés contre la corrosion généralisée, par la formation d'un mince film d'oxyde. En présence d'ions chlorures, le film se rompt, et le métal sous-jacent subit une dissolution importante (figure 13). Les piqûres se forment à la surface du métal en donnant des cavernes ou des pores [15].

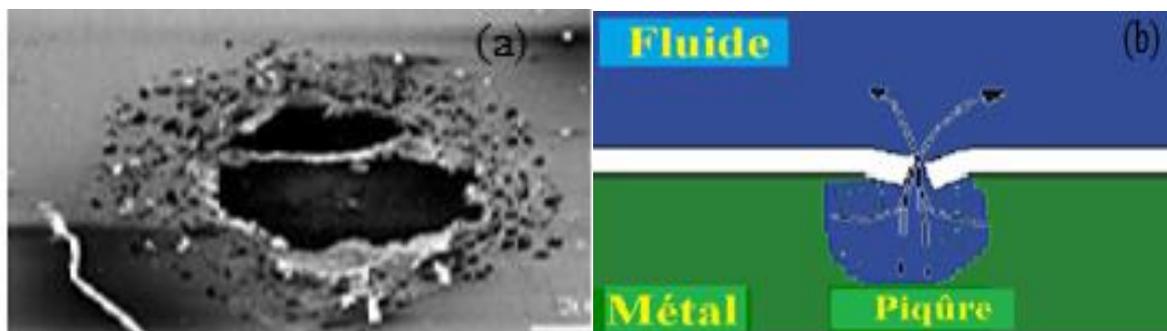
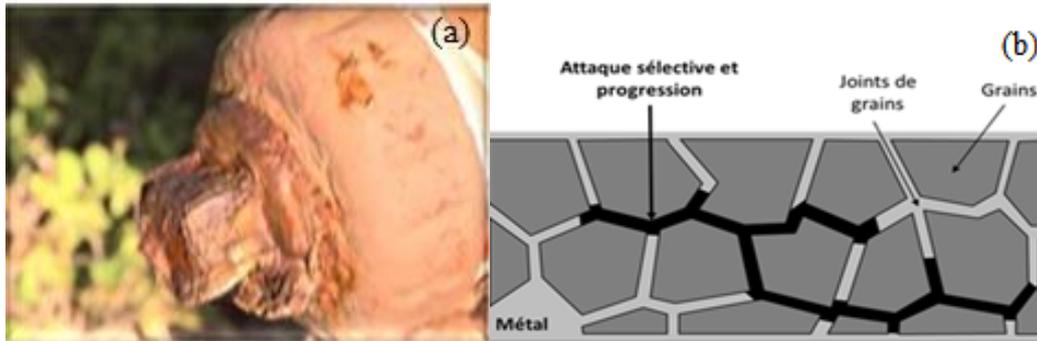


Figure 13 : Corrosion par piqûres : a) Image réelle ; b) Schéma.

### III.4.2.5. Corrosion inter-granulaire :

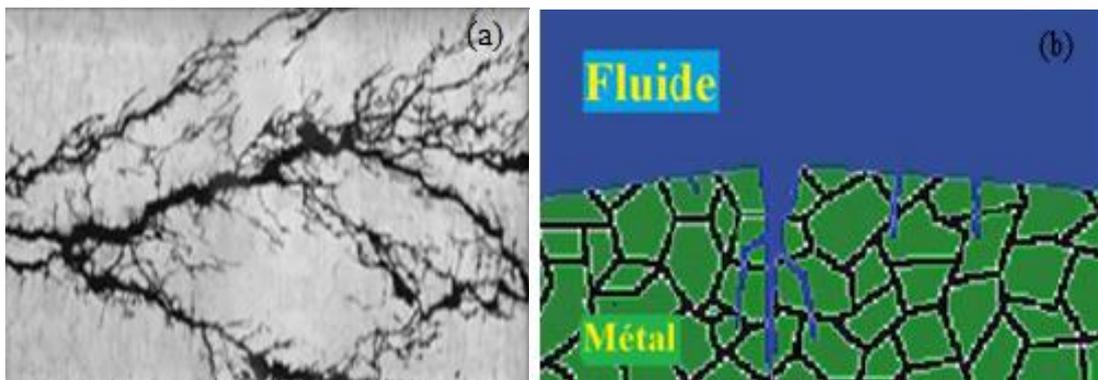
Les joints de grains sont souvent le siège d'une grande corrosion localisée. Ceci est dû soit à la présence d'impuretés dans le joint (figure14), soit à la variation local de l'un des constituants du matériau [15].



**Figure 14 :** Corrosion inter- granulaire : a) Image réelle ; b) Schéma.

### III.4.2.6. Corrosion sous contrainte :

La fatigue du métal dans un environnement corrosif donne ce type de corrosion. Ce sont les contraintes de traction qui sont dangereuses (figure15). WANG [16] rapporte des cas de fragilisation par corrosion sous contrainte.



**Figure 15 :** Corrosion sous contrainte : a) Image réelle ; b) Schéma.

**III.5. FACTEURS DE CORROSION [17-19] :**

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

**+ Facteurs relatifs au milieu :**

- ✓ Concentration du réactif,
- ✓ Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S,)
- ✓ Acidité (pH) du milieu, salinité, résistivité,
- ✓ Température, Pression,
- ✓ Bactéries.

**+ Facteurs Métallurgiques :**

- ✓ Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines,
- ✓ Procédés d'élaboration,
- ✓ Impuretés dans l'alliage, inclusions,
- ✓ Traitements thermiques, mécaniques,
- ✓ Additions protectrices.

**+ Facteurs définissant les conditions d'emploi:**

- ✓ Etat de surface, défaut de fabrication,
- ✓ Forme de pièces,
- ✓ Sollicitations mécaniques,
- ✓ Emploi d'inhibiteurs,
- ✓ Procédés d'assemblage (soudures, etc.),
- ✓ Croûtes d'oxydes superficielles,
- ✓ Force électromotrice extérieure (électrolyse).

**+ Facteurs dépendant du temps :**

- ✓ Vieillissement,
- ✓ Tensions mécaniques internes ou externes,
- ✓ Température de l'oxygène ou autres gaz dissous,
- ✓ Modification des revêtements protecteurs,
- ✓ Apparition d'un dépôt (calcique ou autre)

### **III.6. LUTTE CONTRE LA CORROSION :**

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistants aux milieux agressifs. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci après [20] :

#### **a) Protection par revêtements [21] :**

##### **• Les revêtements métalliques :**

Ce type de revêtements est souvent utilisé pour protéger l'acier contre la corrosion. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton (exemple les revêtements de chrome sur les robinets). Ils sont divisés en deux types :

✓ **Les revêtements anodiques** : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement par le zinc fondu). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une micro-pile locale et le zinc se corrode en protégeant le métal de base. Dans ce procédé, l'épaisseur du revêtement, comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ , est un élément très important.

✓ **Les revêtements cathodiques** : le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la micro-pile de corrosion peut aboutir à une perforation rapide du métal revêtu, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est déterminante.

##### **• Les revêtements organiques :**

Ils forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et son environnement. Ils se divisent en trois familles :

- ✓ Les peintures et vernis.
- ✓ Les bitumes.
- ✓ Les revêtements polymériques.

#### **b) Prévention par une forme adaptée des pièces [22] :**

Il est possible de diminuer les risques de la corrosion en donnant aux objets une

forme adaptée aux conditions d'utilisation. Il y'a quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion par exemple:

- ✓ Eviter la formation de couples galvaniques entre des métaux différents (les isoler).
- ✓ Eviter la formation d'interstices dans les assemblages pour se protéger de la corrosion caverneuse.
- ✓ Eviter l'accumulation d'eau stagnante ou de résidus de boues afin de contrecarrer la corrosion par aération.
- ✓ Eviter les coudes à angle vif, les vannes trop petites ou les irrégularités, qui peuvent engendrer des zones de turbulences et favoriser la corrosion par érosion.

**c) Prévention par le choix des matériaux [22] :**

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte l'influence défavorable des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou d'alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais certains d'entre eux résistant mieux à la corrosion que d'autres, dans les milieux agressifs. La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-environnement et non du métal seul.

**d) Protection électrochimique [21] :**

Elle doit son efficacité à son action contrôlée sur les réactions d'oxydoréduction qui se produisent lors de la corrosion. En effet, pour diminuer ou éliminer la vitesse d'attaque du matériau, cette méthode lui impose un potentiel approprié. On distingue :

- ✓ La protection **cathodique** : consiste à abaisser le potentiel d'électrode du métal. Lorsque deux métaux différents (Cu et Zn par exemple) plongés dans un milieu corrosif sont reliés électriquement, la vitesse de corrosion de l'un augmente alors que celle de l'autre diminue. La protection cathodique diffère des techniques anodiques car elle utilise une tige métallique appelée cathode sacrificielle pour se corroder à la place du métal protégé.
- ✓ La protection **anodique** : Cette méthode est utilisée dans des environnements très corrosifs. Dans la protection anodique, le courant électrique est utilisé pour créer une couche protectrice oxydée sur le matériau de base protégé.

**e) Protection par ajout d'inhibiteurs [23] :**

Ces inhibiteurs se divisent en deux types :

- ✓ Les inhibiteurs organiques : addition de molécules organiques d'origine naturelle ou synthétiques.
- ✓ Les inhibiteurs inorganiques : addition de minéraux par exemple.

**IV. LES INHIBITEURS DE CORROSION :**

L'utilisation d'un matériau qui résiste bien aux milieux agressifs n'est pas suffisant pour le protéger contre la corrosion [24]. L'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures méthodes récentes qui lutte contre la corrosion des matériaux.

**IV.1. DEFINITION D'UN INHIBITEUR :**

Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers) : L'inhibiteur de corrosion est une substance qui, lorsqu'elle est ajoutée en petites concentrations à un environnement, diminue considérablement la vitesse de corrosion. Pour être pleinement efficaces, tous les inhibiteurs doivent être présents au-dessus d'une certaine concentration minimale (concentration critique) [25,26].

**IV.2. PROPRIETES D'UN INHIBITEUR :**

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de propriétés [27] telles que:

- L'abaissement de la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter ses caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- Être stable en présence d'autres constituants du milieu, en particulier les agents oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisation (ne se dégrade pas à haute température).
- Être efficace à faible concentration.
- Être non-toxique.
- Être peu coûteux pour d'éventuelles valorisations industrielles.

**IV.3. LES CLASSES D'INHIBITEURS :**

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différentes types (figure 16) [28].

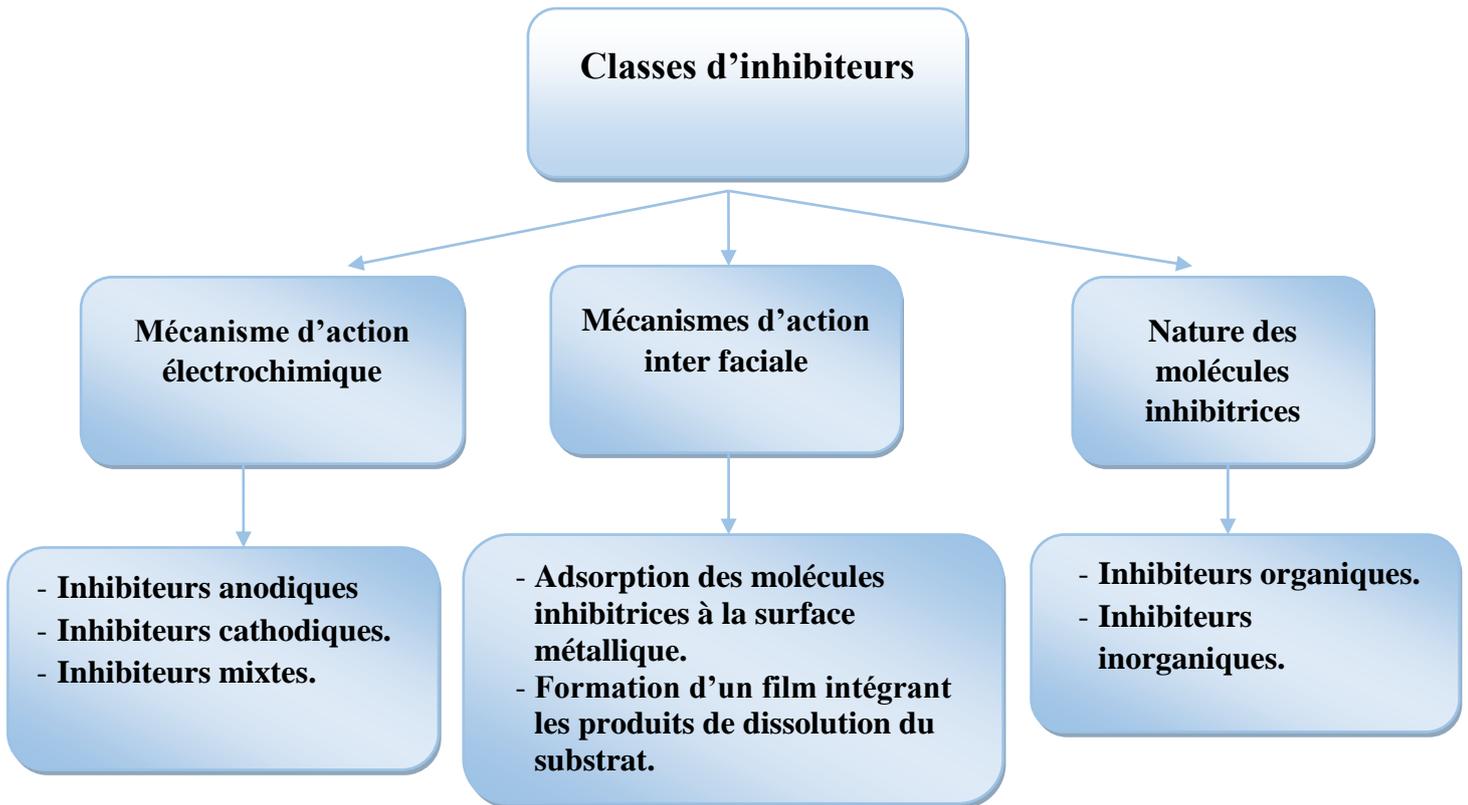


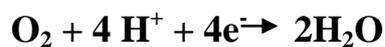
Figure 16 : Classification des inhibiteurs de corrosion.

#### IV.3.1. Mécanismes d'action électrochimique :

Ce type d'inhibiteurs peuvent être anodiques, cathodiques ou mixtes, selon leur influence sur la réaction électrochimique impliquant le métal et leur environnement [29, 30].

##### a) Inhibiteurs cathodiques : (figure 17)

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide).

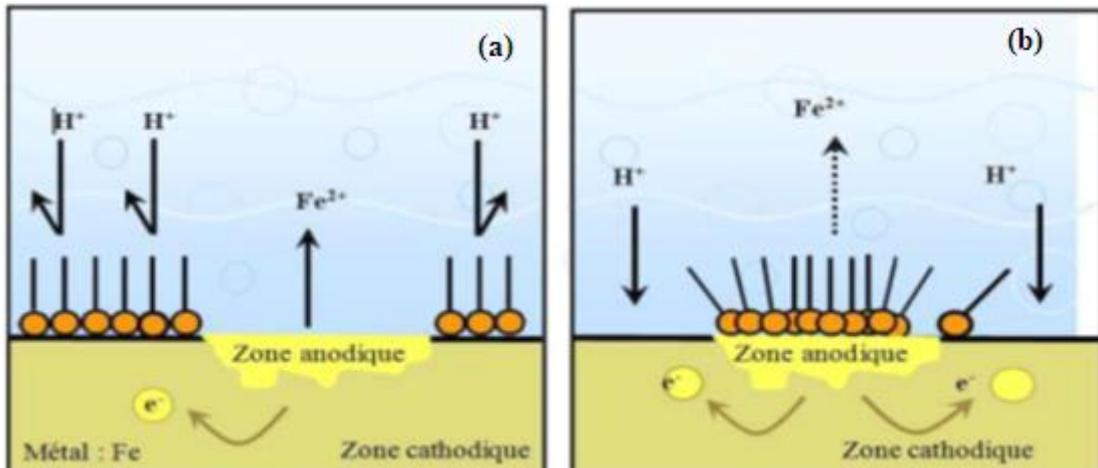


Un inhibiteur cathodique diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

##### b) Inhibiteurs anodiques : (figure 17)

Les inhibiteurs anodiques causent un déplacement de potentiel de corrosion dans le domaine cathodique (vers le sens positif) en réduisant la surface anodique.

Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont une mauvaise propriété lorsqu'ils sont en très faible quantité, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion profonde « par piqûre ».



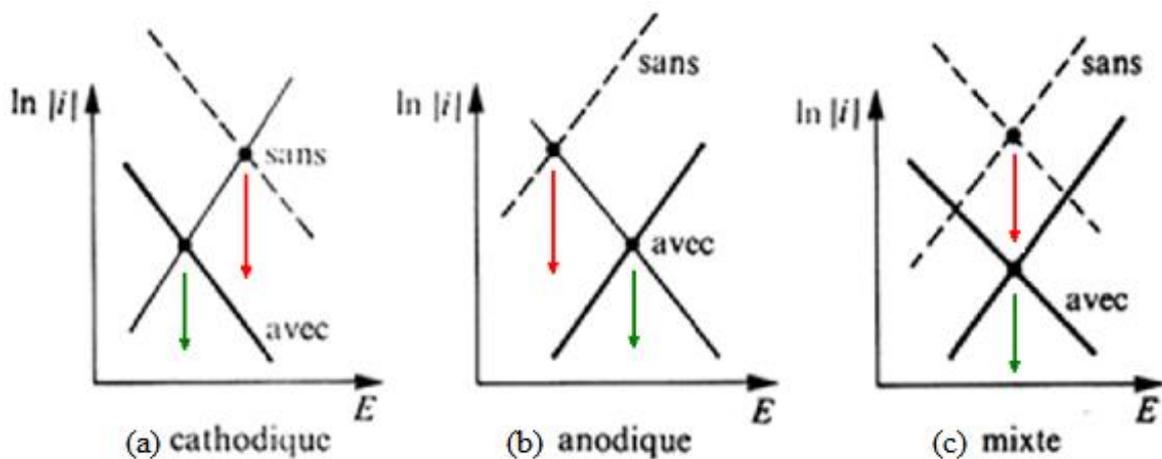
a) Blocage des sites cathodiques.

(b) Blocage des sites anodiques.

**Figure 17:** Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [31].

**c) Inhibiteurs mixtes :**

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant un peu le potentiel de corrosion. Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques (figure 18) [32].



**Figure 18 :** Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la Présence et l'absence d'un inhibiteur. a) cathodique, b) anodique et c) mixte.

### IV.3.2. Mécanismes d'action inter-faciale :

#### a) Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

Selon les types d'interaction possibles entre l'espèce organique adsorbée et la surface métallique, l'adsorption peut être :

- Physique (physisorption) [33].
- Chimique (chimisorption) [34,35].

Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [36].

- L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique, ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [37].
- L'adsorption chimique consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule inhibitrice et la surface métallique. Les liaisons chimiques formées sont plus stables avec des énergies de liaisons plus importantes. Les doublets non liants présents dans les molécules inhibitrices, telles que les hétéroatomes, sont responsables de la formation de ces liaisons. Ce type d'adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est généralement un phénomène irréversible [38].

#### b) Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat :

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition (d'interphase) traduit la formation d'un film entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteurs (figure 19) [38]. Les inhibiteurs d'interphases ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/ électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) [39].

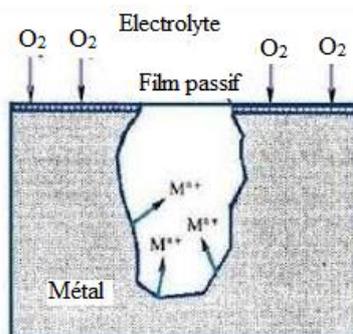


Figure 19 : Formation d'un film passif.

### IV.3.3. Nature des molécules inhibitrices :

#### a) Inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion. Leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [40]. D'autres molécules organiques d'origine végétale (molécules actives des métabolites secondaires des plantes) ou animale, ont été utilisées comme inhibiteurs de la corrosion [22]. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques [41] (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, température d'ébullition, etc.). Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre [42,43]. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

#### La fonction amine (-NH<sub>2</sub>):

Les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques tels que, l'effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmante à la surface du métal et/ ou l'hydrophilisation de la surface du métal.

#### La fonction thiol (-SH) :

Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée qui entraîne une augmentation du taux de recouvrement de la surface métallique par cet inhibiteur [44].

L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide, est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier [45].

#### **La fonction alcool (-OH) et la fonction carboxyle (-COOH):**

Ces composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. Pour les fonctions (-OH), comme les alcools acétyléniques, ils sont très utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide. Par ailleurs, les acides carboxyliques et carboxylates sont de bons inhibiteurs pour les aciers ordinaires, et moins pour l'aluminium et le cuivre. Ils ont l'avantage de ne pas être dangereux s'ils sont utilisés à faible concentration et ne présentent pas de toxicité apparente.

#### **Inhibiteurs inorganiques :**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Ces composés sont ioniques et ce sont leurs produits de dissociation dans l'eau (anions ou cations) qui assurent les phénomènes d'inhibition.

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{MeO}_4^{x-}$ , tels les chromates, molybdates, tungstates, vanadates, etc.

Les cations sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $\text{OH}^-$  [46,47]. Le nombre de composés en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces sont bannis pour des raisons environnementales [48].

### **IV.4. TYPES D'ADSORPTION DES INHIBITEURS ORGANIQUES (ISOTHERMES D'ADSORPTION) :**

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent être représentées par une des isothermes classiques telles que, Langmuir, Temkin ou Freundlich [49].

#### **a) Isotherme de Langmuir :**

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface du matériau un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule [6]. La vitesse

d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction des sites d'adsorption non occupés  $(1-\theta)$ , sachant que  $\theta$  représente la fraction des sites occupés par l'inhibiteur ( $0 < \theta < 1$ ), l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (1) suivante :

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

$\theta$  : Taux de recouvrement.

$C$  : Concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

$K_{ads}$  : Constante d'équilibre du processus d'adsorption.

#### b) Isotherme de Temkin :

Le modèle de Temkin est caractérisé par une distribution uniforme des énergies de liaisons jusqu'à une certaine énergie maximale [50]. L'isotherme de Temkin est donnée par l'équation (2) suivante:

$$\theta = (1/\alpha) \ln(K_{ads}C) \quad (2)$$

#### c) Isotherme de Freundlich :

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [51]. L'isotherme de Freundlich est donnée par la relation (3) suivante :

$$\log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C \quad (3)$$

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

## V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Pedferri, P. and M. Ormellese (2018). Corrosion science and engineering, Springer.
- [2] Groysman, A. (2014). Corrosion in systems for storage and transportation of petroleum products and biofuels: identification, monitoring and solutions, Springer Science & Business Media.
- [3] Mekkaoui Alaoui, M. (2014). "Etude du comportement de l'acier inoxydable UR45N et l'acier au carbone C38 dans différents milieux simulant le béton."
- [4] Bachir, S. (2019). Designation Normalisee des aciers et des fontes 6.1. Désignation des aciers, Universite De Biskra.
- [5] Hidouri A. (2017). "Materiaux metalliques", République Tunisienne.
- [6] Landolt, D. (1993). " Corrosion et chimie des surfaces des métaux." Presses universitaires et polytechniques romaines, Traité de matériaux **12**.
- [7] Norman, E. (1965). "NACE glossary of corrosion terms." Materials Protection **4**(1): 79.
- [8] Talbot, D. E. and J. D. Talbot (2018). Corrosion science and technology, CRC press.
- [9] Bensaada, S., Bouziane M. T., et al. (2013). "Effet des inhibiteurs de corrosion  $zncl_2$ ,  $na_2moo_4$  et  $zncl_2 + na_2moo_4$  sur le comportement de l'acier pour armature a beton en milieu oxydant  $nacl$ ." LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782(14).
- [10] Aliouali, A. (2017). Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux, Université de Batna 2.
- [11] Daufin, G. and J. Talbot (1971). "Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages." Le Lait **51**(507): 375-398.
- [12] Sastri, V. S. (2012). Green corrosion inhibitors: theory and practice, John Wiley & Sons.
- [13] Groysman, A. (2009). Corrosion for everybody, Springer Science & Business Media.
- [14] Palanisamy, G. (2019). "Corrosion inhibitors." Corrosion inhibitors: 24.
- [15] Redon, N. (2012). Résistance à la corrosion des fils Copper Ni-Ti 35® et des fils acier inoxydable multibrins D-Rect® en milieu acide, Université de Lorraine.

- [16] Wang, J., N. Li, et al. (2006). "Effect of pH, temperature and Cl<sup>-</sup> concentration on electrochemical behavior of NiTi shape memory alloy in artificial saliva." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **17**(10): 885-890.
- [17] Boulemche, H. (2006). " Etude de l'efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la tannerie de jijel ", Université Skikda.
- [18] Payan, S. (2001). Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [19] Kane, R. and S. Srinivasan (2009). "Experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production." IntelCorr/96 Technical Sessions, <http://www.corrosionsource.com/events/intercorr/techsess/papers/session6>.
- [20] Constantin, F. (2011). Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România).
- [21] TOULMIT, N. (2014). Etude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dans les circuits de refroidissement d'une centrale thermique par analyse comparative, Université de Batna 2-Mustafa Ben Boulaid.
- [22] Karima, H. (2020). "Inhibition de la Corrosion D'un Acier Au Carbone Par Les Plantes Taxus Baccata Et Cedrus Atlantica Et Leurs Utilisations Comme Additives Dans Les Bains D'électrodéposition."
- [23] Saadoune, S. (2018). Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels: application à la corrosion des aciers de construction.
- [24] Singh, A., M. Quraishi, et al. (2010). "Ebenso, Application of Butea monosperma (Palasha) Leaves Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution: A Theoretical and Electrochemical Approach." *Int. J. Electrochem. Sci* **2010**: 1-12557.
- [25] Norman, E. (1965). "NACE glossary of corrosion terms." *Materials Protection* **4**(1): 79.
- [26] C. C. Nathan, "Corrosion Inhibitors," National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston (1973) p. 279.

- [27] Thouard, V. Rochett J. (2000). " Construire avec les bétons", Edit. Moniteur, Paris
- [28] Béranger, G. and H. Mazille (2002). "Corrosion des métaux et alliages–mécanismes et phénomènes." Hermes (éd.), Traité MIM: 365.
- [29] Dean Jr, S., R. Derby, et al. (1981)." Inhibitor types." Materials performance **20**(12): 47-51.
- [30] Ramachandran, V. and R. Feldman (1984). "Cement science." Concrete admixtures handbook: properties, science and technology **1**: 1-53.
- [31] C. C. Nathan, "Corrosion Inhibitors," National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston, 1973, p. 279.
- [32] Benston. (1984). Fleur D'algerie, Ed Entrprise Nationale Du Livre Alger **1822**(84): 359.
- [33] Eddy, N., S. Odoemelam, et al. (2009). "Inhibition of the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by penicillin G." Scientific Research and Essays **4**(1): 033-038.
- [34] Eddy, N. and S. Odoemelam (2008). "Inhibition of the corrosion of mild steel in acidic medium by penicillin V potassium." Adv. Nat. Appl. Sci **2**(3): 225-232.
- [35] Obot, I. B. (2009). "Synergistic effect of nizoral and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution." Portugaliae Electrochimica Acta **27**(5): 539-553.
- [36] Thomas, J. (1980). "Proceedings of the Fifth European Symposium on Corrosion Inhibitors"
- [37] Fouda, A., A. Mohamed, et al. (1998). "Inhibition of corrosion of copper in nitric acid solution by some arylmethylene cyanothioacetamide derivatives" Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique **95**(1): 45-55.
- [38] Faustin, M. (2013). Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrossion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Antilles-Guyane.
- [39] Cambon, J.-B. (2012). Élaboration et caractérisation de revêtements anticorrosion par voie sol-gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD, Toulouse 3.
- [40] Kuznetsov, Y. I. and J. Thomas (1996). Organic inhibitors of corrosion of metals,

Springer Science & Business Media.

- [41] Dariva, C. G. and A. F. Galio (2014). "Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications." *Developments in corrosion protection* **16**: 365-378.
- [42] Gentil, V. (2003). *Corrosao*, 4<sup>a</sup>ed, Rio De Janeiro, Ltc,
- [43] Yaro, A. S., A. A. Khadom, et al. (2013). "Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid." *Alexandria Engineering Journal* **52**(1): 129-135.
- [44] Popova, A., E. Sokolova, et al. (2003). "AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives." *Corrosion Science* **45**(1): 33-58.
- [45] Smanio-Renaud, V. (2008). *Etude des mécanismes de Fragilisation Par l'Hydrogène des aciers non alliés en milieu H<sub>2</sub>S humide: Contribution de l'émission acoustique*, Lyon, INSA.
- [46] Rozenfeld, I. L. V, (1981). *Corrosion Inhibition*, McGraw Hill Companies.
- [47] Bommersbach, P. (2005). *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques: caractérisation par techniques électrochimiques*, Lyon, INSA.
- [48] Roberge, P. R. (2012). *Handbook of corrosion engineering*, McGraw-Hill Education.
- [49] Hamani, H. (2015). *Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de sch.*
- [50] Donahue, F. M. and K. Nobe (1965). "Theory of organic corrosion inhibitors: adsorption and linear free energy relationships." *Journal of the Electrochemical Society* **112**(9): 886.
- [51] Sawalha, M. F., J. R. Peralta-Videa, et al. (2007). "Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*)." *The Journal of Chemical Thermodynamics* **39**(3): 488-492.

**CHAPITRE II :**  
**Généralités sur**  
***Atriplex halimus L.***



## I. GENERALITES :

Le genre *Atriplex* fait partie de la famille des *Chenopodiaceae* présents dans les régions arides et semi-arides où le phénomène de désertification prend une grande ampleur [1]. Il existe plus de 400 espèces dans tous les continents [2] dont 48 dans le bassin méditerranéen et au moins cinq d'entre elles pourraient servir d'arbustes de nourriture animale [3].

Les *Atriplex* sont des plantes halophytes [4] qui se caractérisent par une grande tolérance à l'aridité et à la salinité.

Parmi les espèces d'*Atriplex* les plus répandus, on peut citer :

*Atriplex halimus* ; *Atriplex glauca* ; *Atriplex malvana* ; *Atriplex repanda* ; *Atriplex atacamensis* ; *Atriplex mollis* ; *Atriplex emibacata* ; *Atriplex canescens* ; *Atriplex vesicaria* [4].

Parmi les espèces les plus ou moins connues dans le monde, seules cinq ont un véritable intérêt.

- *Atriplex halimus* : à cause de sa grande robustesse et de sa facilité d'implantation.
- *Atriplex nummularia*: en raison de son haut rendement et de sa palatabilité.
- *Atriplex canescens* (subsplenearis) : en raison de sa haute productivité et de son adaptation aux sols sableux.
- *Atriplex glauca*: en raison de sa facilité d'implantation par semis direct et de son rôle anti-érosif.
- *Atriplex mollis* : en raison de son adaptation aux sols hydromorphes salés et de sa bonne palatabilité [5].

## II. GEOBOTANIQUE DES ATRIPLEX:

### II.1. REPARTITION DANS LE MONDE :

Les plantes du genre *Atriplex* sont présentes dans la plupart des régions du globe [6]. C'est des espèces très polymorphes, étalées sur toute la région méditerranéenne, les côtes de l'Atlantique et de la Manche, la France, l'Espagne, l'Italie, Malta, la Turquie, l'Égypte et l'Arabie saoudite [7-9]. La répartition de ses espèces, dans diverses régions et pays arides et semi arides du monde, est présentée dans le tableau ci-dessous (tableau 1).

**Tableau 1** : Répartition des espèces d'Atriplex dans le monde [6].

Pays ou région	Nombre d'espèces et/ou sous espèces	Pays ou région	Nombre d'espèces et/ou sous espèces
États-Unis (Mexique)	110	Baja Californie	25
Australie	78	Afrique du nord	22
Bassin Méditerranéen	50	Texas	20
Europe	40	Afrique du nord	20
Ex-URSS	36	Iran	20
Proche-Orient	36	Syrie	18
Mexique	35	Palestine et Jordanie	17
Argentine	35	Algérie et Tunisie	17
Californie	32	Bolivie et Pérou	16
Chili	30		

## **II.2. REPARTITION EN AFRIQUE DU NORD :**

En Afrique du nord le genre *Atriplex* comprend 15 espèces spontanées, 02 espèces naturalisées et 02 espèces introduites (tableau 2).

**Tableau 2** : Les *Atriplex* en Afrique du nord [11,12].

Espèces Spontanées		Espèces Naturalisées		Espèces Introduites
Annuelles	Vivaces	Annuelles	Biannuelles	Vivaces
<i>A. chenopodioide</i>	<i>A. colorei</i>	A. Inflata	A .semibaccata	<i>A. nummularia</i> <i>A. lentiformis</i>
<i>A. dimorphostegia</i>	<i>A. coriacca</i>			
<i>A. hastata</i>	<i>A. glauca</i>			
<i>A. littoralis</i>	<i>A. halimus</i>			
<i>A. patula</i>	<i>A. malvana</i>			
<i>A. rosea</i>	<i>A. molis</i>			
<i>A. tatarica</i>	<i>A. portulacoides</i>			
<i>A. tornabeni</i>				

**II.3. REPARTITION EN ALGERIE :**

En Algérie, on dénombre 13 espèces natives dont 5 pérennes et 08 annuelles (tableau 3) [13]. Deux espèces naturalisées ont été rajoutées [6]: *A. semibaccata* R. Br (espèces pérenne) et *Atriplex inflata* F.V Muelle (espèces annuelle). D'après le refrènes [10] les espèces d'*Atriplex* suivantes ont été introduites en Algérie : *A. lentiformis* de Californie, *A. canescens* d'USA et *A. nummularia* d'Australie.

**Tableau 3 :** Répartition des différentes espèces d'*Atriplex* en Algérie [13].

Espèce	Nom	Localisation
<b><u>Annuelles :</u></b> (Diffèrent généralement par la forme des feuilles, du port et des valves fructifères)	<i>A.chenopodioides</i> Batt	Bouhanifia (Mascara) (très rare)
	<i>A.littoralis</i> L.	Environ d'Alger (rare)
	<i>A.hastata</i> L.	Commune dans le tell et rare a ailleurs
	<i>A.patula</i> L.	Commune dans le Tell et rare à Aflou
	<i>A.tatarica</i> L.	Annaba et Sétif (très rare)
	<i>A.rosea</i> L.	Biskra et sur le littoral d'Alger et d'Oran (très rare)
	<i>A.dimorphostegia</i> Kar. et Kir	Sahara septentrion al (assez commune). Sahara central (rare).
	<i>A.tornabeni</i> Tineo.	Sahel d'Alger, golfe d'Arzew (très rare)
<b><u>Vivaces</u></b> (Diffèrent généralement par la forme des feuilles, la taille de l'arbrisseau, le port des tiges et l'aspect du périanthe)	<i>A.portulacoides</i> L.	Assez commune dans le tell
	<i>A.halimus</i> L.	Commune dans toutes l'Algérie
	<i>A.mollis</i> Desf.	Biskra et Oued. el. Khir (trèsrare)
	<i>A.coriacea</i> Forsk	
	<i>A.glauca</i> L.	Commune en Algérie

### **III. RESISTANCE DES ATRIPLEX HALIMUS AUX DIFFERENTS STRESS :**

*Atriplex halimus* est une espèce endémique des régions méditerranéennes arides et semi-arides fortement résistante aux différents stress tels que ; la salinité [14], l'ensoleillement accru et la sécheresse [15], les métaux lourds [16-18] et le froid [19].

#### **III.1. RESISTANCE A LA SALINITE :**

Comme d'autres halophytes, l'*Atriplex halimus* accumule les principaux ions de la salinité dans ses tissus en les stockant dans les vacuoles [20]. Les halophytes sont des plantes naturellement tolérantes au sel et poussent bien. Elles représentent la limite supérieure des capacités adaptatives des organismes végétaux à la salinité. L'*Atriplex halimus* est particulièrement bien adapté aux régions arides affectées par la salinité [14].

#### **III.2. RESISTANCE AU FROID :**

Les espèces d'*Atriplex halimus* sont relativement tolérantes au froid et leur voie photosynthétique demeure active de 4 à 10 °C [19]. Les populations diploïdes de cette espèce ont montré une plus grande acclimatation au froid que les tétraploïdes, ceci est apparemment dû à un plus grand ajustement osmotique et à des teneurs faibles en eau dans les feuilles [19].

#### **III.3. RESISTANCE AUX METAUX LOURDS :**

La germination de l'*Atriplex halimus* semble être résistante à des concentrations élevées [21, 22]. L'*Atriplex halimus* accumule de grandes quantités de cadmium (Cd) dans ses tissus (surtout dans les racines), suggérant la possibilité de leur utilisation dans la décontamination des sols pollués par le Cd [16].

#### **III.4. RESISTANCE A LA SECHERESSE :**

L'arbuste fourrager d'*Atriplex halimus* survit à un fort stress hydrique. C'est une plante qui peut résister à la sécheresse de trois façons différentes :

- Par stockage d'eau, ce qui permet de continuer le cycle de vie avant qu'un déficit hydrique ne se développe.
- Par diminution de perte d'eau à travers le changement de la conductibilité des stomates, cité par El Aich in 1991 [23].
- Par l'augmentation du système racinaire qui permet à la plante de s'adapter aux conditions externes [6,24].

#### **IV. PHYTOSOCIOLOGIE DES ATRIPLEX HALIMUS :**

Les études sur la phytosociologie de l'*Atriplex halimus* ne sont pas nombreuses. Cependant, selon quelques études ayant traité ce sujet, l'*Atriplex halimus* est considéré comme une plante halophyte qui occupe les sols salins.

Les plantes qui sont associées à cette espèce sont des halophytes aussi, donc ce sont des espèces qui reflètent le milieu où elles poussent. Parmi ces espèces on peut citer: *Salsola vermiculata*, *Suaeda fruticosa*, *Frankania thymifolia*, *Halocnemum strobilaceum*, *Salsola sieberi*, etc. [25].

#### **V. ROLE ET IMPORTANCE :**

##### **V.1. ECONOMIQUE :**

- 1) Les *Atriplex halimus*, nécessitent peu de soins dans les premiers stades de développement et leur exploitation peut donc commencer rapidement.
- 2) Source de fourrage, avec une phyto-masse riche en azote les plantes d'*Atriplex halimus* sont généralement riches en protéines [26].
- 3) En période de sécheresse, ces plantes assurent une bonne productivité [27,28].
- 4) Assure l'alimentation du cheptel dans les régions défavorisées et préservent l'équilibre alimentaire [29].
- 5) Augmente le taux de carbone organique et la biomasse microbienne du sol [30]. Améliore les productions végétales et animales puisqu'elle augmente le nombre de protozoaires [31] et de nématodes [32].

##### **V.2. ECOLOGIQUE :**

Les *Atriplex* sont susceptibles de mettre en valeur des terres où la végétation naturelle est profondément dégradée et la production agricole très irrégulière, ou encore des terres chargées en sels sur lesquelles peu d'espèces peuvent se développer [33].

##### **a) Mise en valeur des sols pauvres :**

Vu leur adaptation dans les milieux arides, ces plantes sont devenues les espèces les plus aptes à mettre en valeur les sols pauvres : en créant une couverture végétale [33] et en réduisant le niveau de sel dans les sols [13].

**b) Mise en valeur des sols salés :**

Parmi les principales propriétés des *Atriplex halimus*, leur grande résistance à la sécheresse, à la salinité et à l'ensoleillement, ce qui a permis de les considérer parmi les espèces végétales qui valorisent le mieux l'eau des terrains salés, grâce à leur pression osmotique vacuolaire élevée due à de fortes concentrations en sels.

Aussi ils réduisent la salinité des sols [13] en exportant d'importantes quantités de sel jusqu'à 1100 Kg de NaCl en une année de culture par hectare de terre [34].

**c) Lutte contre l'érosion :**

Ils participent à la reconstitution d'un tapis végétal qui joue un très grand rôle dans la lutte contre l'érosion éolienne et hydrique par la fixation des particules du sol.

**d) Lutte contre la désertification et fixation des dunes :**

L'*Atriplex halimus* est présent dans des régions où le déséquilibre écologique s'accroît et où le phénomène de désertification prend des dimensions alarmantes. Les espèces du genre *Atriplex halimus* possèdent un système racinaire très développé, fixant les couches supérieures du sol et peuvent être utilisées comme moyen de lutte contre la désertification [35].

Ils sont utilisés avec efficacité pour la fixation des dunes, grâce à leur forme en touffe puisque elles peuvent atteindre les 3 m de diamètre et 3m de hauteur [35].

**V.3. PASTORAL :**

Les *Atriplex halimus* semblent être actuellement les plantes les mieux adaptées pour stabiliser et augmenter la production fourragère en climat semi-aride et aride. Leur production fourragère, bien qu'ayant un maximum en fin de printemps, peut être exploitée dans certains milieux presque toute l'année [25]. Vu sa grande résistance aux conditions des milieux aride et semi aride, les *Atriplex halimus* constituent une réserve fourragère importante, utilisable par les ovins, les caprins et les camélidés [36]. Cette espèce peut contribuer à la valorisation des sols marginaux et dégradés et à l'amélioration des productions végétale et animale dans plusieurs régions démunies [37].

Ces plantes exigent moins d'eau que les autres fourrages, ce qui fait d'elles des espèces xérophytes. Aussi les elles sont généralement riches en sodium et potassium. Elles se caractérisent par une bonne teneur en protéines brutes qu'elles gardent même en été. Leur richesse en protéines fait d'elles des aliments qui offrent la possibilité de réaliser des préparations riches en azote [34].

Chez le mouton, elle permet un bon développement des poils, de la laine, en plus d'un état corporel satisfaisant [34].

## VI. NOMENCLATURE, CLASSIFICATION ET DESCRIPTION DE L'*ATRIPLEX HALIMUS* L.

- a) Nom latin : *Atriplex halimus* L.
- b) Nom anglais: Seaorach, shrubbyorache.
- c) Nom Algérie : Gtaf [38].
- d) Noms communs : Epinard de mer, arroche halime, pourpier de mer.

La classification classique et systématique du genre *Atriplex* sont montrés sur le tableau 4.

**Tableau 4** : Classification classique et systématique du genre *Atriplex* [39, 7].

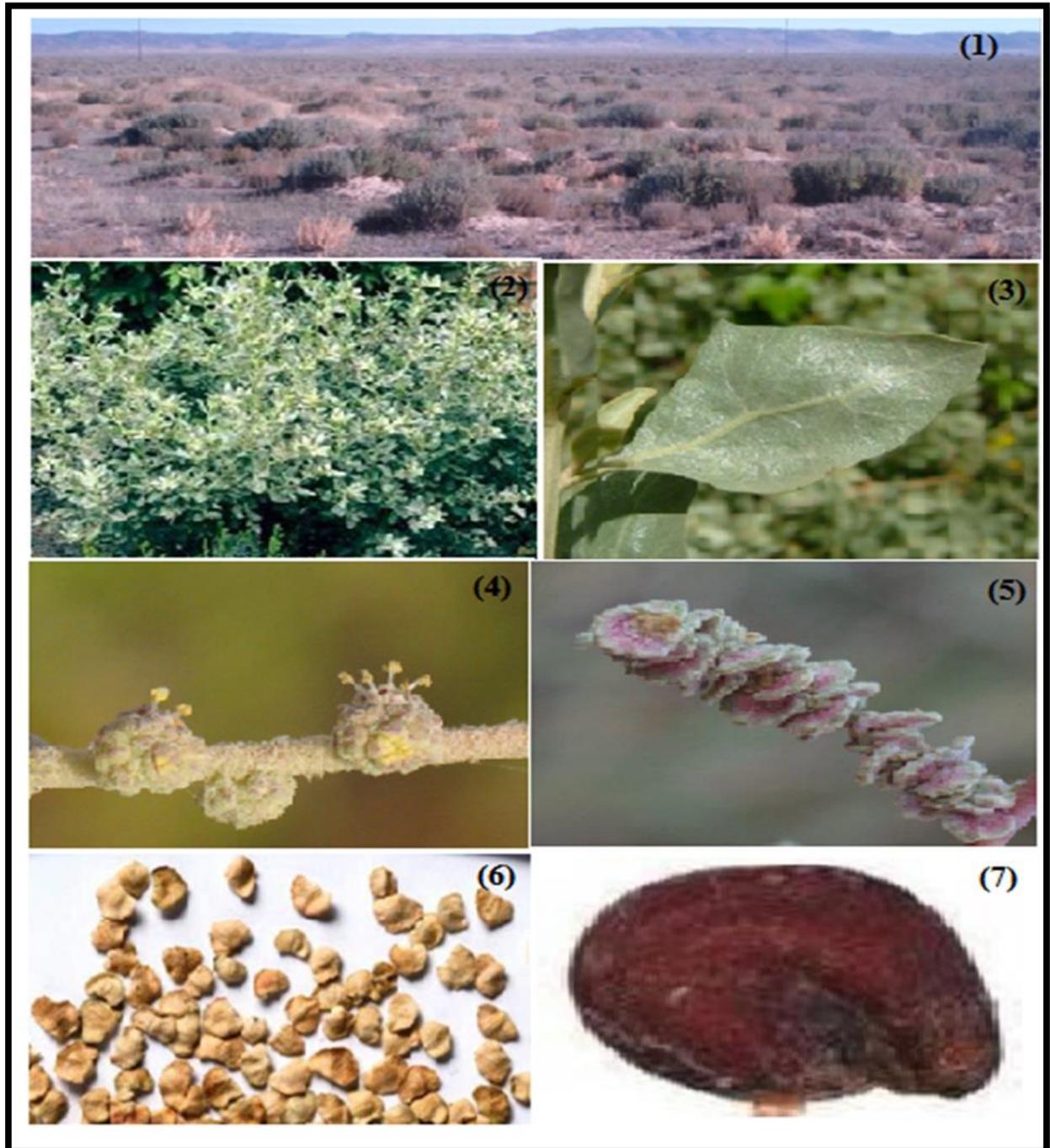
Classification classique	Systématique
Règne : Plantae	Règne : Végétal.
Sous-règne: Tracheobionta	Embranchement : Spermaphytes (phanérogames).
Division : Magnoliophyta	Sous-embranchement : Angiosperme.
Classe : Magnoliopsoda	Classe : Dicotylédones.
Sous-classe : Caryophyllidae	Sous-classe : Apétales.
Ordre : Caryophyllal	Ordre : Centrospermales.
Famille : Chenopodiaceae	Famille : Amarantacées(Chénopodiacées).
Genre : <i>Atriplex</i>	Genre : <i>Atriplex</i> .
	Espèce : <i>Atriplex halimus</i> .
	Sous-espèce : <i>Atriplex halimus</i> L.

- **Description de l'*Atriplex halimus* L.**

C'est des espèces très polymorphes, étalée sur toute la région méditerranéenne, les cotes de l'Atlantique et de la manche [6-9]. L'*Atriplex halimus* est une plante native d'Afrique du nord [9].

Cette plante présente la morphologie suivante (figure 1) :

- Arbuste de 1 à 3 m de haute, très rameux, multicaule, formant des touffes pouvant atteindre 1 à 3 m de diamètre. Cette espèce peut avoir une allure dressée ou étalée, érigée ou intriquée [10, 40].
- Les feuilles sont assez grandes [13], Elles sont pétiolées et font 2 à 5 cm de longueur 0,5 à 1 cm de largeur, ovales et représentent aussi les formes suivantes: rhomboïdal avec un sommet pointu falciforme asymétrique avec un sommet acuminé, la forme deltoïde avec un sommet acuminé vagué, elliptique avec un sommet pointu, orbiculaire légèrement hastée, linéaire, cunéiforme, spatulée hastée avec un sommet arrondi, Ob cordée asymétrique panduriforme avec un sommet légèrement marginé [41]. Elles sont plus au moins charnues et couvertes de poils vésiculeux blanchâtre ou globuleux appelés Trichomes [38]. Les feuilles sont nues avec des inflorescences en panicule d'épiterminal [40].
- Les valves fructifères sont cornées à la base.
- Les graines sont d'une teinte roussâtre. [6, 42]



**Figure 1** : Planche botanique de la sous-espèce *Atriplex halimus* L.: 1) Parcours, 2) Plante, 3) feuille, 4) Inflorescence mâle, 5) Inflorescence femelle, 6) Fruits, 7) Graine [43].

## VII. INTERETS MEDICINAUX ET UTILISATION [44] :

- L'*Atriplex halimus* L. est utilisé dans le traitement de l'acidité gastrique ; les graines sont ingérées comme vomitif. Les feuilles sont utilisées dans le traitement des maladies cardiovasculaires, du diabète et de l'hypertension, le rhumatisme, voir même le traitement de la malaria.

- Cette plante est riche en fibres alimentaires (cellulose), protéines, vitamines (B et C) et sels minéraux (sodium, calcium, potassium, magnésium, phosphore). Par son contenu riche en fibres, il facilite la digestion, augmente la réplétion gastrique. Il possède également des propriétés antioxydantes et hypoglycémiantes.
- Les feuilles d'*Atriplex halimus L.* sont utilisées pour soigner les inflammations, les lithiases des voies urinaires. Draineuse cutanée et rénale, diurétique et dépuratif, elles accompagnent tout régime qui nécessite un drainage des tissus et la désincrustation des déchets. Elles contiennent des flavonoïdes qui ont des effets biologiques importants pour la plante elle-même, grâce à leurs propriétés antioxydantes, certains de ses flavonoïdes ont un effet protecteur des tissus du foie contre le cancer.
- La décoction des racines de cette plante donnerait une teinture rouge utilisée au Sahara occidental, comme le henné, pour le coloriage des pieds et des mains.

Le tableau 5 résume quelques utilisations traditionnelles et pharmaceutiques de l'*Atriplex halimus L.*

**Tableau 5 :** Utilisations traditionnelles et pharmaceutiques d'*Atriplex halimus L.* [38].

Nom Scientifique	Utilisation médicinale et traditionnelle	Partie utilisée	Mode d'utilisation	Fréquence Thérapeutique
Atriplex halimus L.	Kystes	Feuilles et fleurs	Poudre, Infusion ou Décoction	09
	Douleurs dentaires	Partie Aérienne	Décoction	03
	Diabète	Feuilles	Décoction	02
	Dermatoses	Feuilles et Graines	Décoction	03
	Maladie tumorale	Feuilles	Décoction	03
	Maux d'estomac	Feuilles et Graines	Décoction ou Poudre	07

## VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Le Houérou, H. (1975). "Problèmes et potentialités des zones arides Nord-Africaines." Options Méditerranéennes **26**: 17-36.

- [2] Ortiz-Dorda, J., C. Martínez-Mora, et al. (2005). "Genetic structure of *Atriplex halimus* populations in the Mediterranean Basin" *Annals of Botany* **95**(5): 827-834.
- [3] Choukr-Allah, R., C. V. Malcolm, et al. (1996). Halophytes and biosaline agriculture. Workshop on Halophyte Utilization in Agriculture, Agadir (Morocco), 1993, M. Dekker.
- [4] Haddioui, A. and M. Baaziz (2001). "Genetic diversity of natural populations of *Atriplex halimus* L. in Morocco: An isoenzyme-based overview." *Euphytica* **121**(1): 99-105.
- [5] Le Houérou, H.-N. and R. Pontanier (1987). "Les plantations sylvo-pastorales dans la zone aride de Tunisie."
- [6] Le Houérou, H. (1992). "The role of saltbushes (*Atriplex* spp.) in arid land rehabilitation in the Mediterranean Basin: a review." *Agroforestry systems* **18**(2): 107-148.
- [7] Al-Turki, T., S. Omer, et al. (2000). "A synopsis of the genus *Atriplex* L.(Chenopodiaceae) in Saudi Arabia." *Feddes Repertorium* **111**(5-6): 261-293.
- [8] Gu, W., G. Müller, et al. (2011). "Natural plant sugar sources of Anopheles mosquitoes strongly impact malaria transmission potential." *PloS one* **6**(1): e15996.
- [9] Walker, D. J., I. Monino, et al. (2005). "Determination of ploidy and nuclear DNA content in populations of *Atriplex halimus* (Chenopodiaceae)" *Botanical Journal of the Linnean Society* **147**(4): 441-448.
- [10] Talamali, A., P. Dutuit, et al. (2001). "Polygamie chez *Atriplex halimus* L.(Chenopodiaceae)." *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series III-Sciences de la Vie* **324**(2): 107-113.
- [11] Djemai, C. (2019). Analyse de la diversité morphologique des Feuilles de la population d'*Atriplex halimus* dans la région de Tébessa, Université laarbi tebessi tebessa.
- [12] Maalem, S. S. Koufi. (2011). Etude de l'impact des intractions entre le phosphore et le chlorure de sodium sur trois espèces végétales halophytes du genre *atriplex* (*A. halimus*, *A. canescens* et *A. nummularia*), université Annaba.
- [13] Quézel, P. and S. Santa (1962). "Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales."
- [14] Bajji, M., J.-M. Kinet, et al. (1998). "Salt stress effects on roots and leaves of *Atriplex halimus* L. and their corresponding callus cultures." *Plant science* **137**(2): 131-142.

- [15] Martínez, J.-P., S. Lutts, et al. (2004). "Is osmotic adjustment required for water stress resistance in the Mediterranean shrub *Atriplex halimus* L.?" *Journal of Plant Physiology* **161**(9): 1041-1051.
- [16] Lutts, S., I. Lefevre, et al. (2004). "Heavy metal accumulation by the halophyte species Mediterranean saltbush." *Journal of Environmental Quality* **33**(4): 1271-1279.
- [17] Lefèvre, I., G. Marchal, et al. (2009). "Chloride salinity reduces cadmium accumulation by the Mediterranean halophyte species *Atriplex halimus* L." *Environmental and Experimental Botany* **65**(1): 142-152.
- [18] Manousaki, E. and N. Kalogerakis (2009). "Phytoextraction of Pb and Cd by the Mediterranean saltbush (*Atriplex halimus* L.): metal uptake in relation to salinity." *Environmental Science and Pollution Research* **16**(7): 844-854.
- [19] Walker, D. J., P. Romero, et al. (2008). "Seasonal changes in cold tolerance, water relations and accumulation of cations and compatible solutes in *Atriplex halimus* L." *Environmental and Experimental Botany* **64**(3): 217-224.
- [20] Walker, D., S. Lutts, et al. (2014). "*Atriplex halimus* L.: Its biology and uses." *Journal of Arid Environments* **100**: 111-121.
- [21] Martínez-Fernández, D. and D. J. Walker (2012). "The effects of soil amendments on the growth of *Atriplex halimus* and *Bituminaria bituminosa* in heavy metal-contaminated soils" *Water, Air, & Soil Pollution* **223**(1): 63-72.
- [22] Mohammed, M. and L. Brahim (2015). "Effect of some heavy metals on germination and early seedling growth of *Atriplex halimus* subsp. *Schweinfurthii*"
- [23] Baba Sidi- Kaci, S. (2010), " Effet du stress salin sur quelques paramètres phoenologiques (biométrie, anatomie) et nutritionnels de l'*Atriplex* en vue d'une valorisation agronomique", Université KASDI Merbah-Ourgla (Algerie): 133.
- [24] Essafi, N. E., M. Mounsif, et al. (2007). "Effets du stress hydrique sur la valeur nutritive d'*Atriplex halimus* L." *Science et changements planétaires/Sécheresse* **18**(2): 123-128.
- [25] Froment, D. (1972). "Etablissement des cultures fourragères d'*Atriplex* en Tunisie centrale." *Bull. Recherche, Agro. CMELON Vol. Extrac. Ed. À l'occasion de la semence d'étude de prod. Méditèr. :* 590-600.

- [26] Rahmoune, C., S. Maâlem, et al. (2004). "Etude comparative de rendement en matière sèche et en matière azotée totale de trois espèces de plantes steppiques du genre *Atriplex*." *Options Méditerranéennes*: 219-221.
- [27] Borruel, N., C. M. Campos, et al. (1998). "Effect of herbivorous rodents (cavies and tuco-tucos) on a shrub community in the Monte Desert, Argentina." *Journal of Arid Environments* **39**(1): 33-37.
- [28] Kam, M. and A. A. Degen (1993). "Energetics of lactation and growth in the fat sand rat, *Psammomys obesus*: new perspectives of resource partitioning and the effect of litter size." *Journal of Theoretical Biology* **162**(3): 353-369.
- [29] Essafi, N. E., M. Mounsif, et al. (2007). "Effets du stress hydrique sur la valeur nutritive d'*Atriplex halimus L.*" *Science et changements planétaires/Sécheresse* **18**(2): 123-128.
- [30] Barness, G., S. Rodriguez Zaragoza, et al. (2009). "Vertical distribution of a soil microbial community as affected by plant ecophysiological adaptation in a desert system" *Microbial ecology* **57**(1): 36-49.
- [31] Rodriguez-Zaragoza, S., E. Mayzlish, et al. (2005). "Vertical distribution of the free-living amoeba population in soil under desert shrubs in the Negev desert, Israel" *Applied and Environmental Microbiology* **71**(4): 2053-2060.
- [32] Pen-Mouratov, S., M. Rakhimbaev, et al. (2003). "Seasonal and spatial variation in nematode communities in a Negev desert ecosystem" *Journal of Nematology* **35**(2): 157.
- [33] Benrebiha, F. (1987). "Contribution à l'étude de la germination de quelques espèces d'*Atriplex* locales et introduites." Mémoire de magister en sciences agronomiques, Institut National agronomique, El-Harrach, Alger: 5-20.
- [34] Franclet, A. Le Houérou H. N. (1971). "Les *Atriplex* en Afrique du Nord. FAO ": 271.
- [35] Belkhodja, M. and Y. Bidai (2004). "Réponse de la germination des graines d'*Atriplex halimus L.* sous stress salin." *Revue Sécheresse* **15**(4): 331-335.
- [36] Osmond, C. B., O. Björkman, et al. (2012). *Physiological processes in plant ecology: toward a synthesis with Atriplex*, Springer Science & Business Media.
- [37] Haut-commissariat du développement de la steppe, (1996), " Notice bibliographique sur quelques plantes fourragères et pastorales. Guides Agro-pastoralisme" : 15.4

- [38] Franclet A. Et, Le Houérou , H.N. (1971). " Les Atriplex en Tunisie et Afrique du Nord", Rome: 249.
- [39] Dupont, F. and J.-L. Guignard (2007). Botanique: systématique moléculaire, Elsevier masson.
- [40] Talamali, A., M. Bajji, et al. (2003). "Flower architecture and sex determination: how does *Atriplex halimus* play with floral morphogenesis and sex genes?" *New Phytologist*: 105-113
- [41] HARSA, B. and H. MOUICI (2019). Analyse de la diversité morphologique foliaire et florale de plants appartenant à des populations locales d'*Atriplex halimus* (Cas de la plaine de Tébessa), Université laarbi tebessi tebessa.
- [42] Le Houérou, H. N. (2000). "Utilization of fodder trees and shrubs in the arid and semiarid zones of West Asia and North Africa" *Arid Soil Research and Rehabilitation* **14**(2): 101-135.
- [43] Mouici, H. (2012). "Catalogue de quelques espèces méditerranéennes d'*Atriplex*"., Université Tébessa: 30.
- [44] Belakhdar, J. (1997). "La pharmacopée marocaine traditionnelle." *Médecine arabe ancienne et savoirs populaires* Paris: Ibis Press: 348.

# CHAPITRE III :

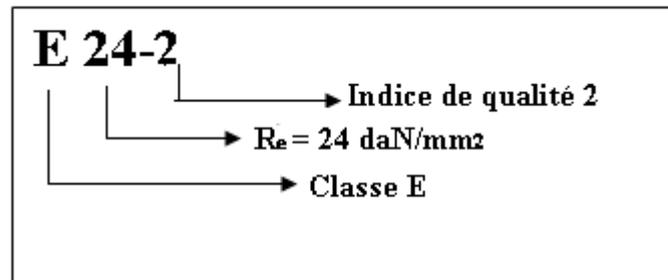
## *Matériel et Méthodes*



## I. MATERIEL :

### I.1.MATERIAU (L'ACIER ETUDIE) :

L'acier utilisé dans ce travail est un acier au carbone de type **E24-2**. La nuance est indiquée par une lettre E (acier ordinaire), suivie d'un nombre correspondant à la limite d'élasticité minimale à la traction ( $R_e$ ), éventuellement d'un chiffre 2, 3 ou 4 indiquant la qualité (figure1) [1].



**Figure 1 :** Explication des symboles et des chiffres dans le type d'acier.

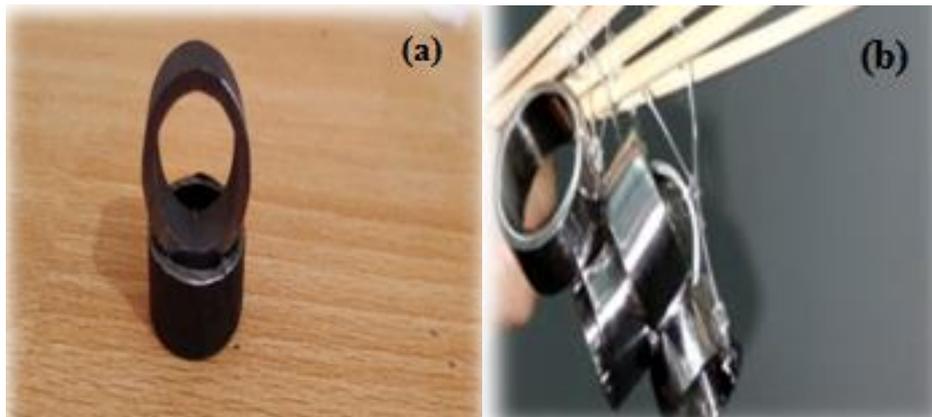
Sa composition chimique est illustrée dans le tableau suivant :

**Tableau 1 :** Composition chimique de l'acier **E24-2** [2].

Elément	Carbone	Manganèse	Phosphore	Soufre	Azote	Fe
%	0.17%	1.40%	0.045%	0.045%	0.009%	Le reste

Les échantillons de l'essai gravimétrique sont des cylindres creux obtenus à partir de tubes en acier fabriqués par l'entreprise ANNABIB de Tébessa. Avant chaque essai, ces échantillons sont soumis à un polissage avec du papier abrasif de différentes granulométries : 200, 400, 800, 1000, 1200, et 2000 afin d'obtenir un état de surface uniforme et miroir (figure 2). Ensuite, ces derniers sont lavés avec l'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, les échantillons sont pesés et les surfaces mesurées (figure 3).

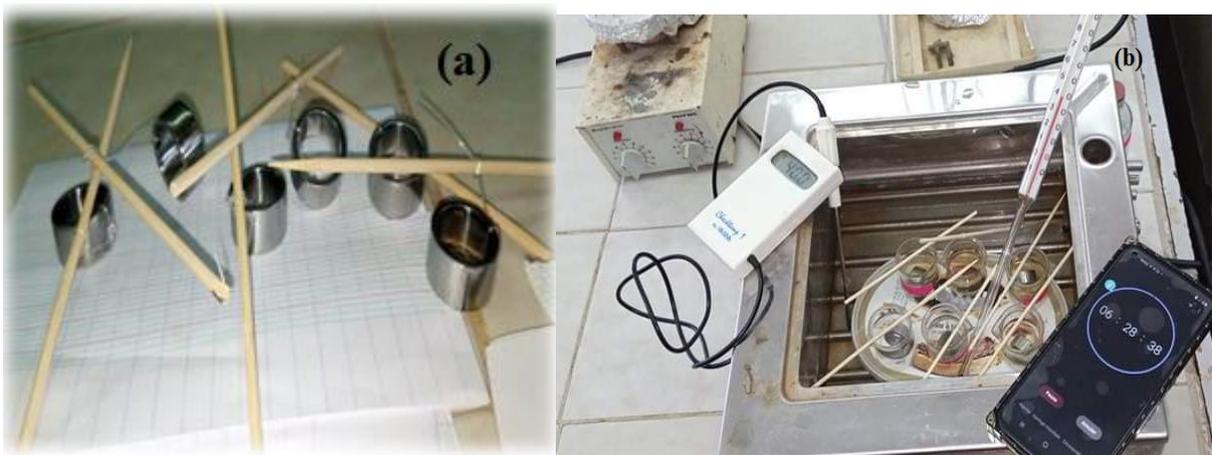
Les appareils utilisés dans cette technique sont montrés dans la figure 4.



**Figure 2 :** a) Acier avant polissage, b) Acier après polissage

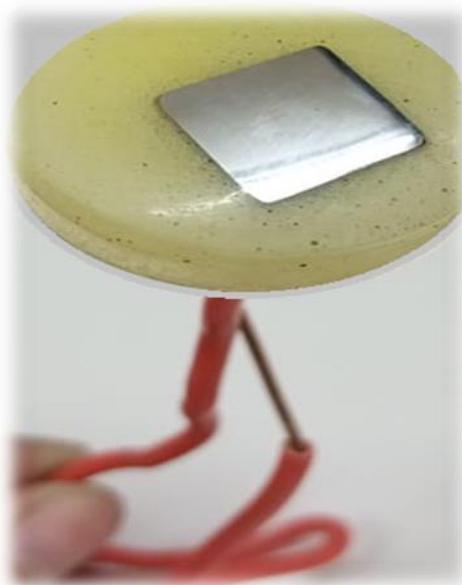


**Figure 3 :** Mesure de la surface des échantillons.



**Figure 4 :** Image montrant les appareils utilisés dans la technique gravimétrique : a) les anneaux en acier polis et attachés à des fils de pêche, b) les échantillons d'acier dans un bain marie.

L'échantillon des essais électrochimiques (figure 5), qui représente l'électrode de travail, est coupé sous une forme carré de dimension  $1.1 \text{ cm} \times 1.1 \text{ cm}$  du surface, raccordé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable dans un moule en plastique. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai, le même prétraitement que celui de l'étude gravimétrique.



**Figure 5 :** Photos représentative d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.

## **I.2. MATERIEL VEGETAL :**

Notre choix du matériel végétal s'est porté sur *Atriplex halimus L.*, communément appelée « Gtaf » car elle est très abondante dans la région de Tébessa et possède de plusieurs application thérapeutique et traditionnelles.

### **I.2.1. Situation géographique :**

La plante a été récoltée dans la ville de Tébessa à côté de l'université de larbi Tébessi Tébessa (figure 6)



**Figure 6 :** Situation géographique du lieu de récolte de la plante étudiée.

### 1.2.2. Récolte du matériel végétal :

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé les parties aériennes de *Atriplex halimus L.* récolté le 11 novembre 2021, dans la ville de Tébessa (figure7).

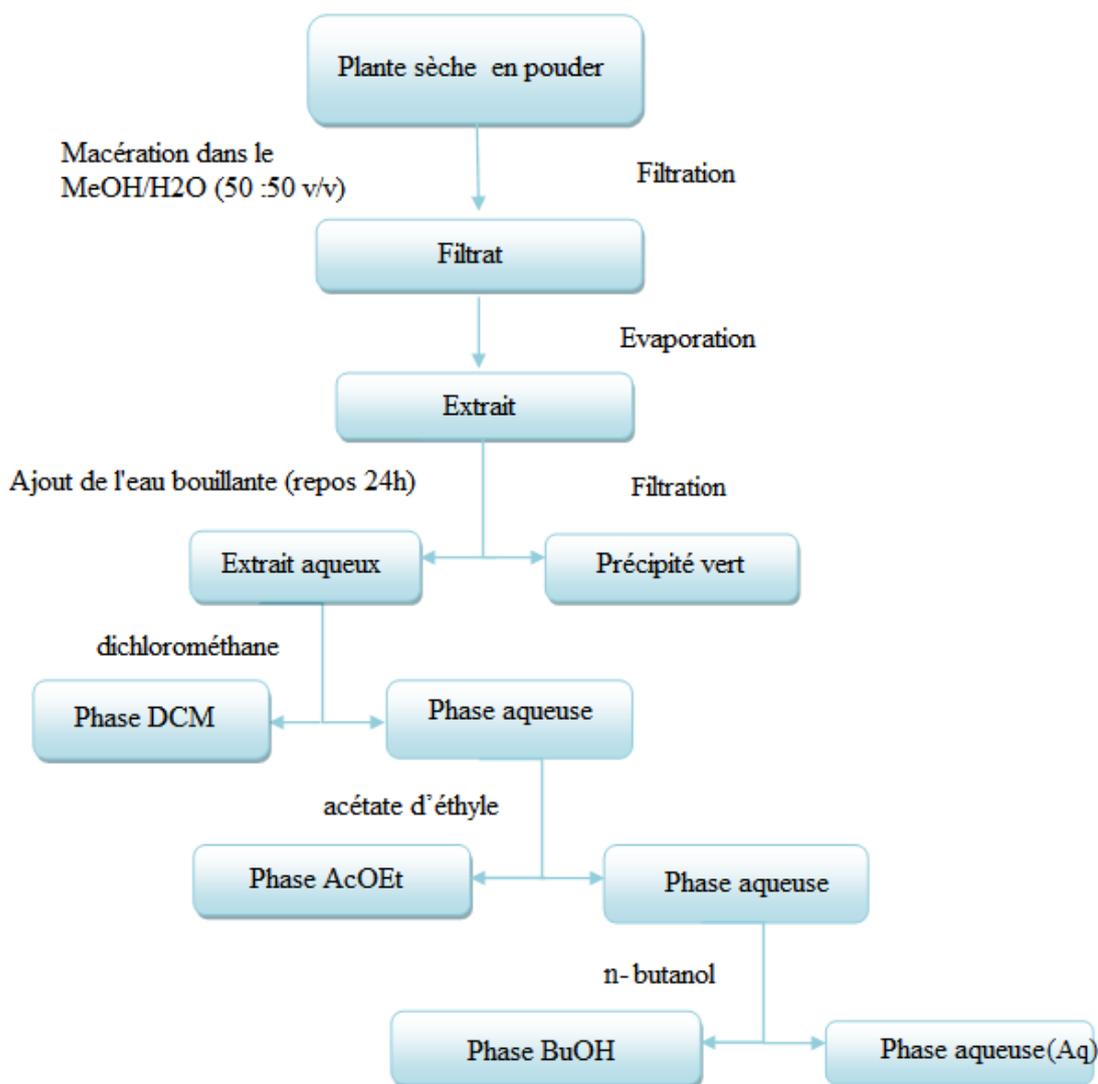
La plante a été récoltée, lavée à l'eau, puis séchée à l'ombre. Elle a été moulue en poudre à l'aide d'un broyeur électrique et la poudre a été tenue à l'écart de l'humidité.



**Figure 7 :** Arbuste de *Atriplex halimus L.*

### I. 2.3. Extraction :

450 g de la plante *Atriplex halimus L.*, sont extraites par macération dans un mélange méthanol-eau (50 : 50 V/V) pendant 24 heures. Cette opération est répétée trois fois. Après filtration et évaporation à sec, l'eau chaude sont ajoutées au résidu et gardé pendant 24 heures pour l'élimination de la chlorophylle, les cires, les graisses, etc. Ensuite le mélange subit une filtration et le filtrat ainsi obtenu est soumis à une extraction liquide-liquide en utilisant des solvants de polarité croissant commençant par l'éther de pétrole, l'acétate d'éthyle (**AcOEt**), et l'dichlorométhane (**DCM**) et le butanol (**BuOH**), pour récupérer les phases organiques correspondantes après évaporation à sec. Le schéma suivant illustre le protocole d'extraction pour chaque phase (figure 8).



**Figure 8:** Protocole d'extraction de la plante *Atriplex halimus L.*

### **1.3. SOLUTION CORROSIVE :**

La solution agressive est une solution d'acide chlorhydrique 1M, qui a été préparé à partir de l'acide commercial concentré à 37% par dilution avec de l'eau distillée.

### **1.4. ELECTROLYTE :**

Les essais ont été effectués dans la solution HCl 1M, sans agitation et avec l'ajout de différentes concentrations des extraits (DCM, AcOEt et BuOH) de notre plante.

## **II. METHODES :**

### **II.1. INTRODUCTION :**

La corrosion peut être étudiée par plusieurs méthodes qui font intervenir les propriétés physicochimiques des échantillons concernés [3]. Parmi ces méthodes on peut citer :

- ✚ La méthode gravimétrique qui permet une mesure directe avec une réalisation facile.
- ✚ L'analyse chimique du milieu corrodant, après la corrosion.
- ✚ Les méthodes électrochimiques
  - ✓ La méthode stationnaire (courbes de polarisation),
  - ✓ La méthode transitoire (technique d'impédance).

### **II.2. METHODE GRAVIMETRIQUE :**

Cette méthode est très simple elle ne nécessite pas un appareillage important, elle nécessite juste une balance électronique très sensible aux faible mesures de la perte de poids. Son principe repose sur la détermination de la perte de poids de l'échantillon et donc de la vitesse de corrosion ainsi que l'efficacité inhibitrice en présence des extraits de plante. La mesure de la perte de masse ( $\Delta m$ ) d'un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive maintenue à température constante est gérée par la relation suivante :

$$v_{\text{corr}} = \Delta m / (s \times t) \quad (1)$$

Avec :

$$\Delta m = m_0 - m_f$$

Où :

$m_0$ : masse initiale de l'échantillon avant immersion dans la solution (mg).

$m_f$ : masse finale de l'échantillon après immersion dans la solution (mg).

S : surface de l'échantillon en (cm<sup>2</sup>).

t: temps d'immersion d'échantillon dans la solution en (h).

V<sub>corr</sub>: vitesse de corrosion (mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>).

Le taux de recouvrement (θ) :

$$\theta = (V_{\text{corr}} - V_{\text{inh corr}}) / V_{\text{corr}} \quad (2)$$

Θ : le taux de recouvrement de la surface V<sub>corr</sub> et V<sub>inh corr</sub> représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur testé.

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

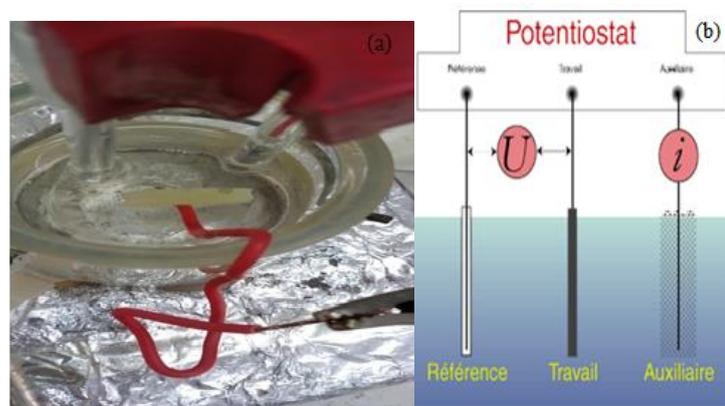
$$EI\% = (V_{\text{corr}} - V_{\text{ihb corr}}) / V_{\text{corr}} \times 100 \quad (3)$$

Où : V<sub>corr</sub> et V<sub>corrinh</sub> représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur testé [4].

### II.3. METHODES ELECTROCHIMIQUES :

Les essais électrochimiques sont effectués dans une cellule équipée d'un montage à trois électrodes (figure 9) à savoir:

- Une électrode de travail: Un cube d'acier **E24-2** est raccordé à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air ambiant pour permettre à la résine de se solidifier, donnant une électrode avec une surface exposée de **1.21 cm<sup>2</sup>**.
- Une électrode auxiliaire : Fil en platine.
- Une électrode de référence : Electrode au calomel saturé (**ECS**).



**Figure 9** : Montage des 3 électrodes : a) Image réelle ; b) Schéma.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat type PZG301 (Voltalab), piloté par le logiciel Voltmaster 4 (Figure 10).



**Figure 10 :** Dispositif des mesures électrochimiques (Voltalab PGZ 301).

### **II.3.1. Techniques stationnaires :**

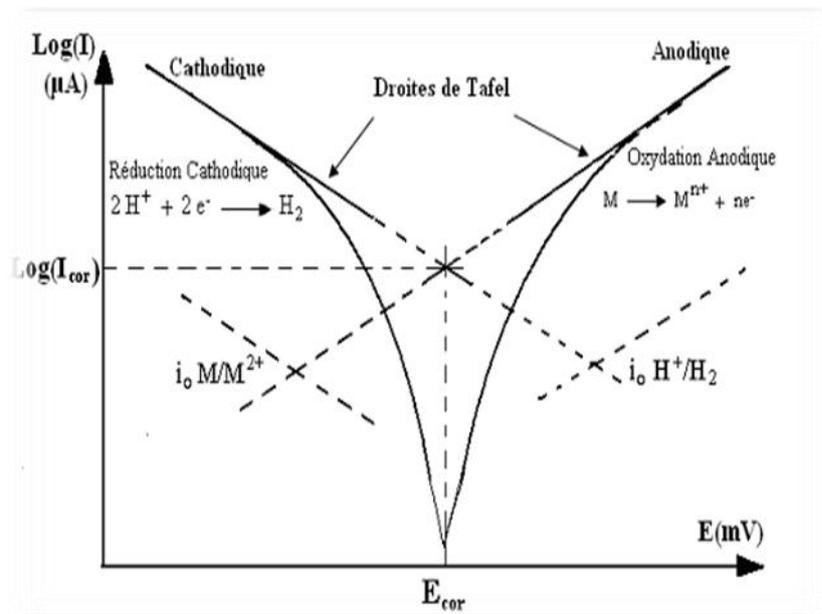
Les techniques stationnaires permettent l'étude d'un système qui est presque dans un état d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que ce système ne subit aucune évolution à l'échelle macroscopique. La pression, la température, et les potentiels chimiques sont homogènes et constants dans le temps. Ces techniques prennent en compte tous les couples redox dans la solution [5].

#### **II.3.1.1. Courbes de polarisation de Tafel [6]:**

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution, un potentiel appelée potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ). Ce potentiel est repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié. Sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel et les courbes  $E=f(I)$  ou  $I=f(E)$  constituent les courbes de polarisation.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de

charge, transport de matière, diffusion, etc.) (Figure 11). Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion.



**Figure 11** : Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques et droites de Tafel.

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- ✓ Cinétique d'activation (ou transfert de charge) : dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré selon l'équation :

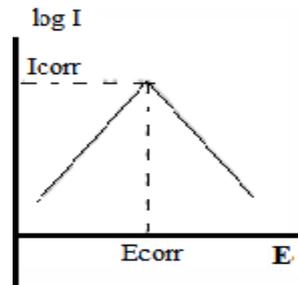
$$E = b \cdot \log I + a \quad (\text{loi de Tafel}) \quad (3)$$

Où :

E : potentiel.

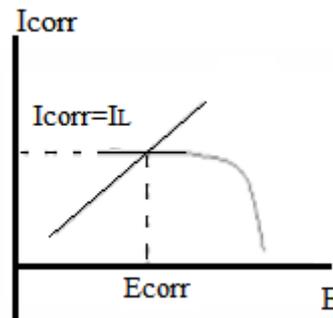
I : courant mesuré.

L'extrapolation de la droite de Tafel, au potentiel de corrosion, fournit le courant de corrosion (figure 12). La densité de courant de corrosion n'est pas affectée par la rotation de l'électrode de travail.



**Figure 12:** Courbes de polarisation pour la cinétique d'activation.

- ✓ Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration). Les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite  $IL$  (figure 13). La vitesse de corrosion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas, la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode de travail.



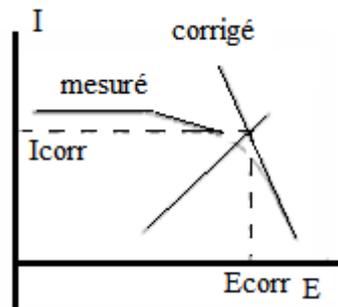
**Figure 13:** Courbes de polarisation pour la cinétique de diffusion.

- ✓ Cinétique mixte : Grâce à une correction de la diffusion à l'aide de la formule suivante :

$$1/I = (1/I^*) + (1/I_L) \quad (4)$$

Où  $I$  est le courant mesuré, correspondant au processus mixte,  $I^*$  le courant corrigé de la diffusion et  $IL$  le courant du palier de diffusion.

On obtient une relation linéaire de type Tafel et  $I_{corr}$  est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure (figure 14).



**Figure 14:** Courbes de polarisation pour la cinétique mixte.

L'efficacité est définie par l'équation (5) suivante:

$$E (\%) = (I_{\text{corr}0} - I_{\text{corr}}) / I_{\text{corr}0} \quad (5)$$

Où  $I_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{corr}0}$  sont les valeurs de la densité de courant obtenues avec et sans inhibiteur respectivement.

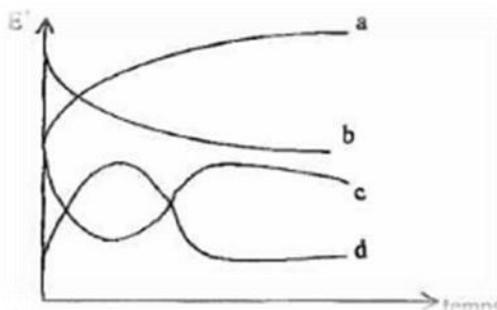
### **II.3.1.2. Potentiel en circuit ouvert (O.C.P) :**

Le potentiel de corrosion en circuit ouvert, désigné aussi par potentiel d'abandon ou potentiel libre, est la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation, etc.

L'expérience consiste simplement à mesurer le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence sans appliquer de courant. 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 dans 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, de la concentration et de la température.

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. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [7].

Les courbes de la figure 15 illustrent les différents cas [8]



**Figure 15:** Evolution du potentiel en fonction du temps d'immersion : a) plus cathodique, b) destruction de l'oxyde métallique, c) passivation, d) disparition.

(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 (Un métal qui ne s'oxyde pas spontanément à l'air est dit «noble». Cette notion est directement liée au potentiel d'oxydoréduction du couple oxyde/métal : plus le potentiel est élevé, plus le métal est «noble». Ceci intervient aussi dans la corrosion galvanique : le métal le moins noble se corrode tandis que le métal le plus noble est protégé. Certains métaux reconnus comme inoxydables sont en fait protégés par une couche d'oxyde compacte et adhérente.)

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

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

### II.3.2. Techniques non stationnaires [9] :

Si les valeurs de certains paramètres d'un mécanisme, déjà connu, sont recherchées, il est possible d'utiliser un signal de mesure ou un traitement de données qui sensibilise particulièrement les paramètres étudiés. Par contre, si l'on cherche un modèle d'une interface inconnue, il sera nécessaire d'utiliser un signal de mesure à large spectre de fréquences qui excite toutes les fréquences propres du système. On aura alors souvent recours à la mesure de l'impédance dans une large gamme de fréquences.

#### II.3. 2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire (transitoire) qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle présente plusieurs avantages tels que la détermination

précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice, l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, etc.) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique. La représentation graphique d'une impédance ( $Z = Z_{Re} + jZ_{Im}$ ) dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist (figure 16), en plaçant les valeurs  $Z_{Re}$  en abscisse et  $-Z_{Im}$  en ordonnée. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique. Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Les diagrammes d'impédance électrochimique tracés à un potentiel  $E$  égale à  $E_{corr}$  pour différentes concentrations, ont pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition.

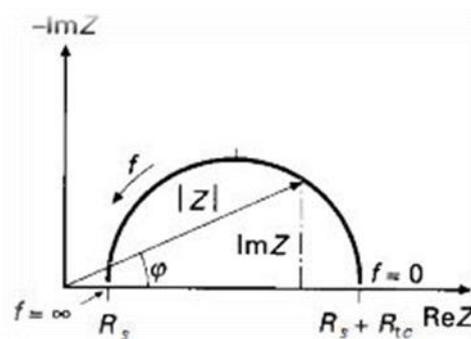
L'efficacité d'inhibition  $R_t$  est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge  $Rt$  selon la relation suivante :

$$E_{Rt} (\%) = (R_t - R_{t0}) / R_t \times 100 \quad (5)$$

Où  $R_t$  et  $R_{t0}$  sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charges avec et sans addition d'inhibiteur. La résistance de transfert de charge est calculée à partir du diamètre de la boucle capacitive. Les valeurs de la capacité de la double couche  $C_{dl}$  sont déterminées à partir de la relation suivante :

$$C_{dl} = 1 / (2\pi f_{max} R_t) \quad (6)$$

Avec  $C_{dl}$  : la capacité de la double couche en ( $\mu F \cdot cm^{-2}$ ),  $f_{max}$  : la fréquence maximale (Hz) et  $R_t$  : la résistance de transfert de charge ( $k\Omega \cdot cm^2$ ) [10].



**Figure 16:** Tracé de l'impédance dans le plan complexe (plan de Nyquist).

### III. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Butin, R. (1981). "Fabrications mécaniques."
- [2] Hirt, M.A. et Bez, R. (2001), " Construction métallique", Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **10** : 66, 70-71.
- [3] Sail, L. (2013). "Etude de la performance d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphate pour les constructions en béton armé [Doctorattheisis]." Tlemcen, Algérie.
- [4] Constantin, F. (2011). Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România).
- [5] Bommersbach, P. (2005). "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques." PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne.
- [6] Assouli, B. (2002). Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin, Lyon, INSA.
- [7] Noureddine, D. (2017). "Propriétés Inhibitrice Des Extraits De Deux Plantes De La Famille Des Apiaceae Vis-A-Vis De La Corrosion De L'acier A283 Gr-C Destiné Pour La Fabrication Des Réservoirs De Stockage Des Hydrocarbures."
- [8] Liening, E. (1986). "Electrochemical Corrosion Testing Techniques." National Association of Corrosion Engineers, Process Industries Corrosion--the Theory and Practice: 85-122.
- [9] Gabrielli, C. (1994). "Techniques électrochimiques en corrosion. Instrumentation." *Matériaux & Techniques* **82**(1-2): 47-58.
- [10] Tazi, S., I. Raissouni, et al. (2016). "L'effet Inhibiteur d'Eugénol sur la corrosion du Laiton dans NaCl 3%(The Inhibition effect of Brass corrosion in NaCl 3% by Eugenol)." *J. Mater. Environ. Sci* **7**(5): 1642-1652.

# ***CHAITRE IV :***

## ***Résultats et discussions***



Download from  
**Dreamstime.com**  
This watermark comp image is for previewing purposes only.



**Dreamstime.com**  
This watermark comp image is for previewing purposes only.



33091926  
Dmitry Shironosov | Dreamstime.com



33091926  
Dmitry Shironosov | Dreamstime.com

## I. INTRODUCTION :

Cette partie, qui met en œuvre l'utilisation de différentes techniques : gravimétrique et électrochimiques, a un double objectif, d'une part, étudier le comportement de la corrosion de l'acier dans le milieu acide HCl 1M, et d'autre part, apporter une contribution à l'étude de l'efficacité des extraits de l'*Atriplex halimus L.* comme inhibiteur de corrosion dans le milieu choisi.

## II. METHODE GRAVIMETRIQUE :

### II.1. OPTIMISATION DU TEMPS D'IMMERSION DE L'ACIER DANS LA SOLUTION ACIDE :

Afin d'avoir une idée sur le temps adéquat d'immersion de l'acier, on a effectué l'expérience suivante :

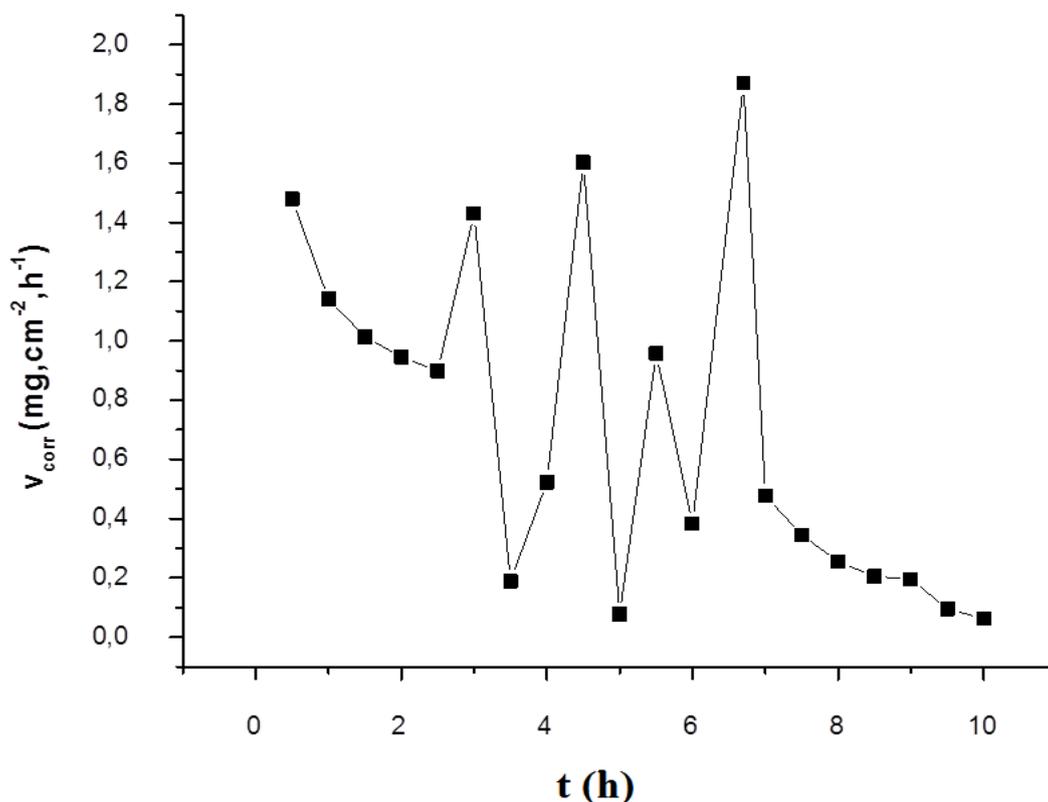
Vingt échantillons (des anneaux d'acier) ont été totalement immergés dans une solution 1M de HCl aérée, pour différentes périodes d'immersion variant entre 0.5h et 10h. A chaque fois on mesure la masse de l'anneau avant et après l'expérience.

La figure 1 montre l'immersion de l'acier dans la solution HCl 1M.



**Figure 1 :** Immersion de l'acier dans la solution HCl 1M.

On a constaté que la vitesse de corrosion atteint une valeur maximale de l'ordre de  $1.87 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$  après une durée d'immersion de 6h 30 min (figure 2). Ce temps a été utilisé pour tous les autres essais gravimétriques.



**Figure 2 :** Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion.

## **II.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES EXTRAITS DE NOTRE PLANTE ET DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE CORROSION :**

Les échantillons d'acier sont totalement immergés dans des solutions 1 M de HCl dont les concentrations en extraits de la plante *Atriplex halimus L.* sont : 0, 200, 400, 600, 800, 1000 et 1200ppm. Après 6h30 d'immersion à différentes températures (20°C, 30°C et 40°C), on a mesuré la perte en masse des différents échantillons et on a calculé la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ), le taux de recouvrement ( $\theta$ ) et l'efficacité inhibitrice ( $EI\%$ ) des extraits de notre plante.

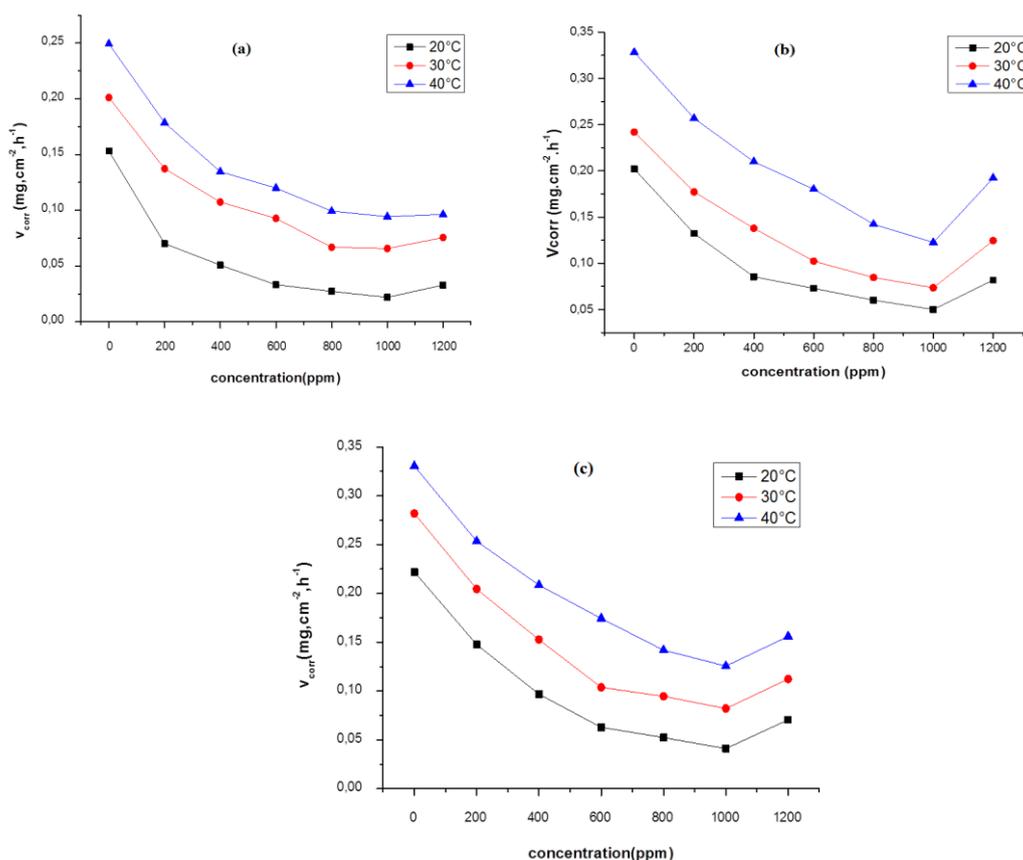
Le tableau 1 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) et l'efficacité inhibitrice ( $EI\%$ ) en absence et en présence de différentes concentrations des extraits **EDCM**, **EAcOEt** et **EBuOH** de la plante *Atriplex halimus L.*

**Tableau 1 :** Influence de la concentration de l'EDCM, l'EAcOEt et l'EBuOH sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293 –313) K.

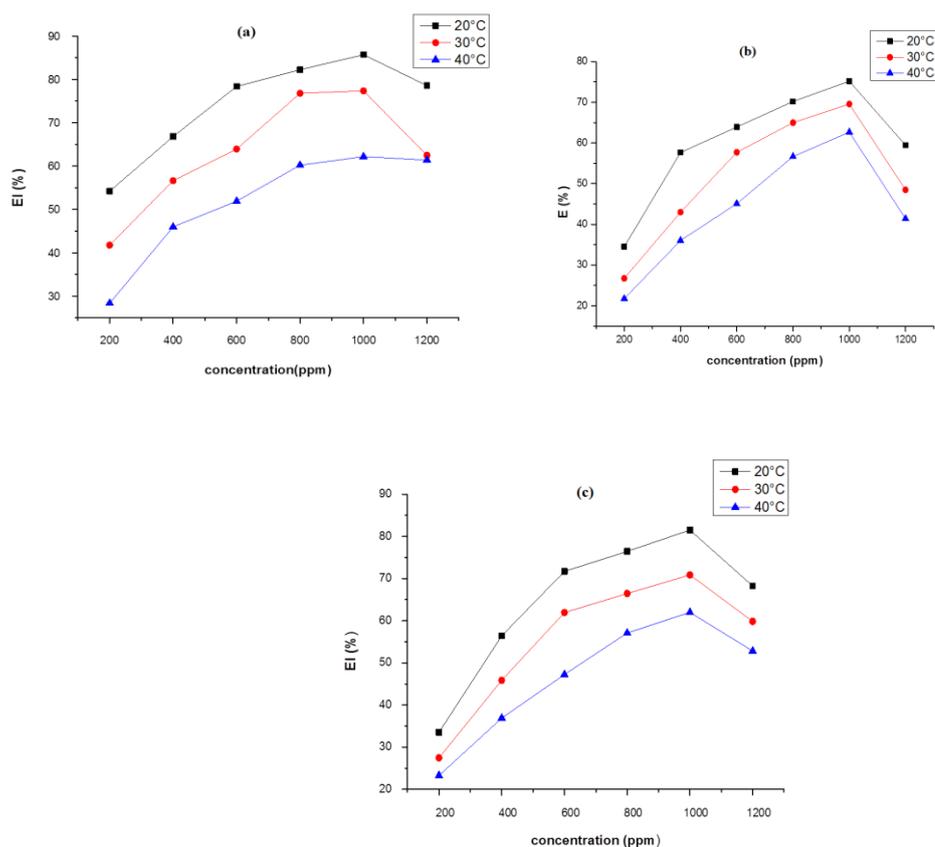
Extrait	C (ppm)	Température								
		20°C			30°C			40°C		
		$V_{\text{corr}}$ ( $\text{mgcm}^2\text{h}^{-1}$ )	$\theta$	EI(%)	$V_{\text{corr}}$ ( $\text{mgcm}^2\text{h}^{-1}$ )	$\theta$	EI(%)	$V_{\text{corr}}$ ( $\text{mgcm}^2\text{h}^{-1}$ )	$\theta$	EI(%)
AcOEt	0	0.1531	-	-	0.2012	-	-	0.2493	-	-
	200	0.0701	0.5421	54.21	0.1373	0.4175	41.75	0.1786	0.2835	28.35
	400	0.0508	0.6681	66.81	0.1074	0.5662	56.62	0.1347	0.4596	45.96
	600	0.0331	0.7838	78.38	0.0927	0.6392	63.92	0.1199	0.5190	51.90
	800	0.0272	0.8223	82.23	0.0668	0.7679	76.79	0.0992	0.6020	60.20
	<b>1000</b>	<b>0.0219</b>	<b>0.8569</b>	<b>85.69</b>	<b>0.0657</b>	<b>0.7734</b>	<b>77.34</b>	<b>0.0943</b>	<b>0.6217</b>	<b>62.17</b>
	1200	0.0328	0.7857	78.57	0.0755	0.6247	62.47	0.0963	0.6137	61.37
BuOH	0	0.2020	-	-	0.2419	-	-	0.3282	-	-
	200	0.1323	0.3450	34.50	0.1772	0.2674	26.74	0.2568	0.2175	21.75
	400	0.0855	0.5767	57.67	0.1379	0.4299	42.99	0.2099	0.3604	36.04
	600	0.0729	0.6391	63.91	0.1023	0.5770	57.70	0.1802	0.4509	45.09
	800	0.0602	0.7019	70.19	0.0847	0.6498	64.98	0.1423	0.5664	56.64
	<b>1000</b>	<b>0.0501</b>	<b>0.7519</b>	<b>75.19</b>	<b>0.0736</b>	<b>0.6957</b>	<b>69.57</b>	<b>0.1225</b>	<b>0.6267</b>	<b>62.67</b>
	1200	0.0819	0.5945	59.45	0.1246	0.4849	48.49	0.1923	0.4140	41.40
DCM	0	0.2220	-	-	0.2819	-	-	0.3304	-	-
	200	0.1476	0.3351	33.51	0.2045	0.2745	27.45	0.2535	0.2327	23.27
	400	0.0967	0.5644	56.44	0.1526	0.4586	45.86	0.2085	0.3689	36.89
	600	0.0628	0.7171	71.71	0.1037	0.6193	61.93	0.1743	0.4723	47.23
	800	0.0523	0.7644	76.44	0.0946	0.6644	66.44	0.1418	0.5708	57.08
	<b>1000</b>	<b>0.0410</b>	<b>0.8153</b>	<b>81.53</b>	<b>0.0821</b>	<b>0.7087</b>	<b>70.87</b>	<b>0.1256</b>	<b>0.6198</b>	<b>61.98</b>
	1200	0.0705	0.6824	68.24	0.1123	0.5984	59.84	0.1559	0.5281	52.81

L'augmentation de la concentration des extraits conduit à la diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est probablement due à l'adsorption des composés phyto-chimiques de ces extraits sur la surface métallique [1].

- Le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrices augmente avec l'augmentation de la concentration des l'extraits jusqu'à une valeur de concentration optimale dite critique qui est 1000 ppm. Les valeurs maximales de l'efficacité inhibitrices, à 20°C sont :
  - ✓ 85.01 % en présence de l'**EAcOEt**.
  - ✓ 70.19 % en présence de l'**EBuOH**.
  - ✓ 81.53 % en présence de l'**EDCM**.
- Dans la gamme des températures étudiées, on a constaté que l'augmentation de la température provoque une augmentation de la vitesse de corrosion (figure 3), et une diminution de l'efficacité inhibitrice (figure 4). Ces résultats indiquent que la température est un facteur susceptible de modifier l'interaction entre le métal et le milieu acide en absence et en présence de l'inhibiteur [2].



**Figure 3** : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits de l'*Atriplex halimus L.* dans la solution **HCl 1M** à différentes températures : a) EAcOEt, b) EBUOH, c) EDCM.



**Figure 4 :** Effet de la température et de la concentration sur l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en présence et en absence des extraits de notre plante dans une solution **HCl 1M** :

a) EAcOEt, b) EBUOH, c) EDCM.

### II.3. MODELES D'ISOTHERMES :

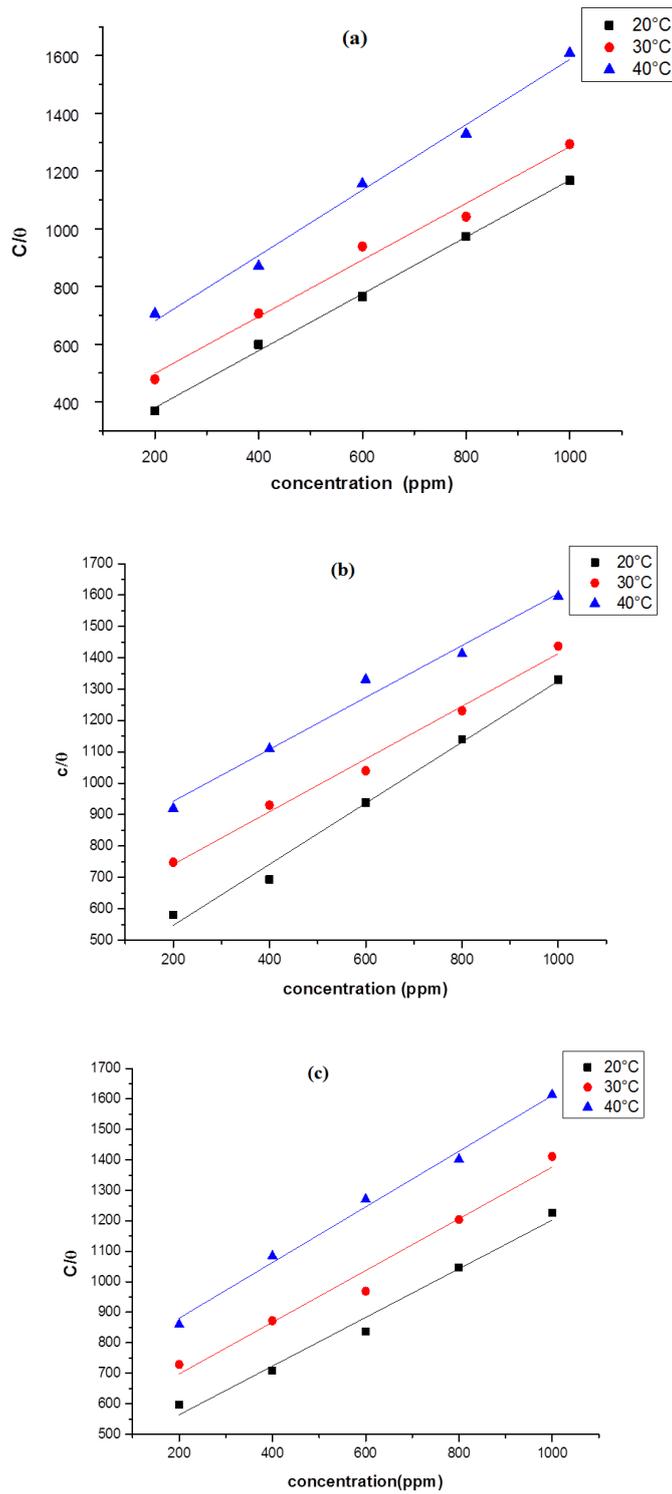
L'isotherme d'adsorption et les paramètres thermodynamiques nous donnent une idée sur le mécanisme d'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique. Le degré de couverture de surface ( $\theta$ ) a été calculé pour les différentes concentrations des extraits à partir des mesures de perte de poids, en supposant une relation directe entre la couverture de surface et l'efficacité d'inhibition. Les valeurs de couverture de surface obtenues ont été appliquées à divers modèles d'isothermes d'adsorption où le coefficient de corrélation ( $r^2$ ) nous confirme le meilleur modèle. Plusieurs auteurs utilisent les isothermes Langmuir, Temkin et Freundlich [3]. Selon ces isothermes,

Après le tracé des différentes isothermes à différentes températures (figures 5, 6 et 7), les valeurs des coefficients des régressions sont déduits et regroupés dans le tableau 2.

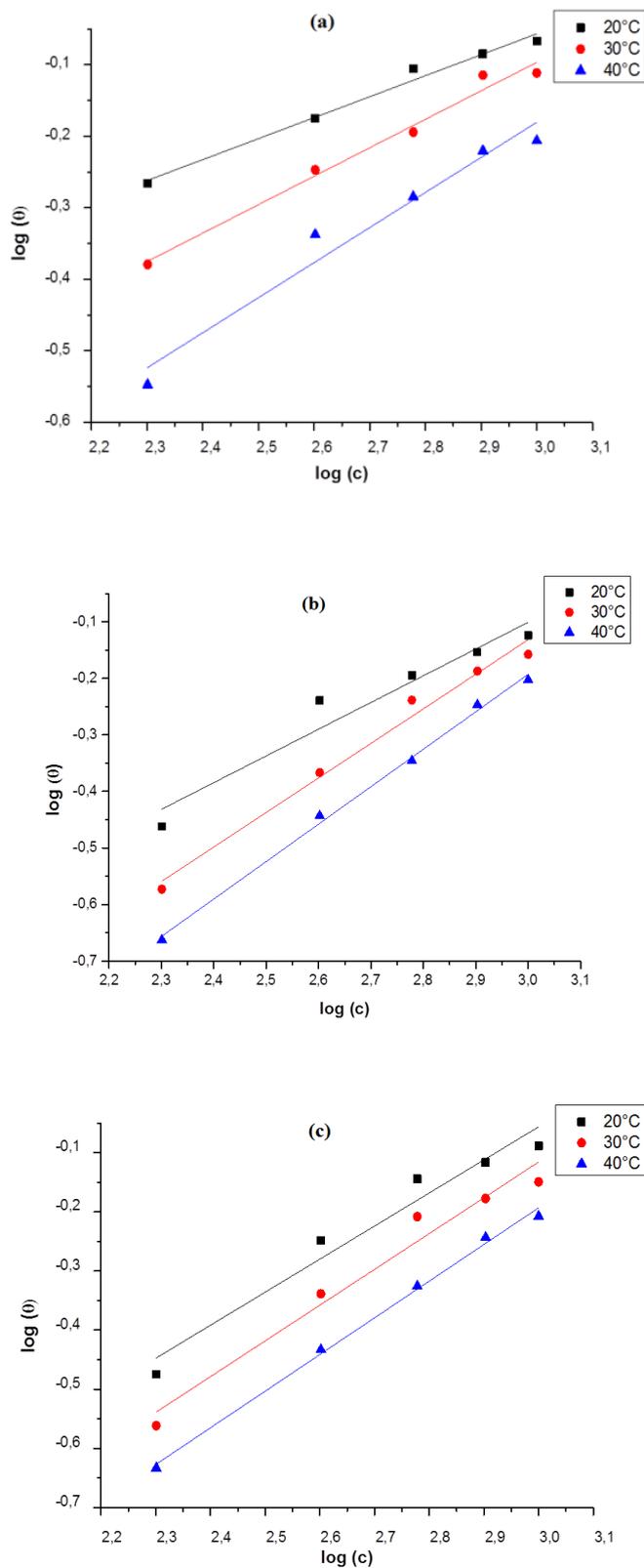
**Tableau 2:** Coefficient de corrélation pour chaque modèle d'isotherme à différentes températures.

Extrait	Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation ( $r^2$ )		
		20°C	30°C	40°C
EAcOEt	Langmuir	0,99771	0,98312	0,98987
	Freundlich	0,98078	0,97778	0,95128
	Temkin	0,98617	0,96773	0,98378
EBuOH	Langmuir	0,98786	0,98748	0,97805
	Freundlich	0,92334	0,97973	0,9954
	Temkin	0,97108	0,99105	0,97675
EDCM	Langmuir	0,97912	0,96907	0,99116
	Freundlich	0,94533	0,95658	0,99521
	Temkin	0,98285	0,98195	0,98603

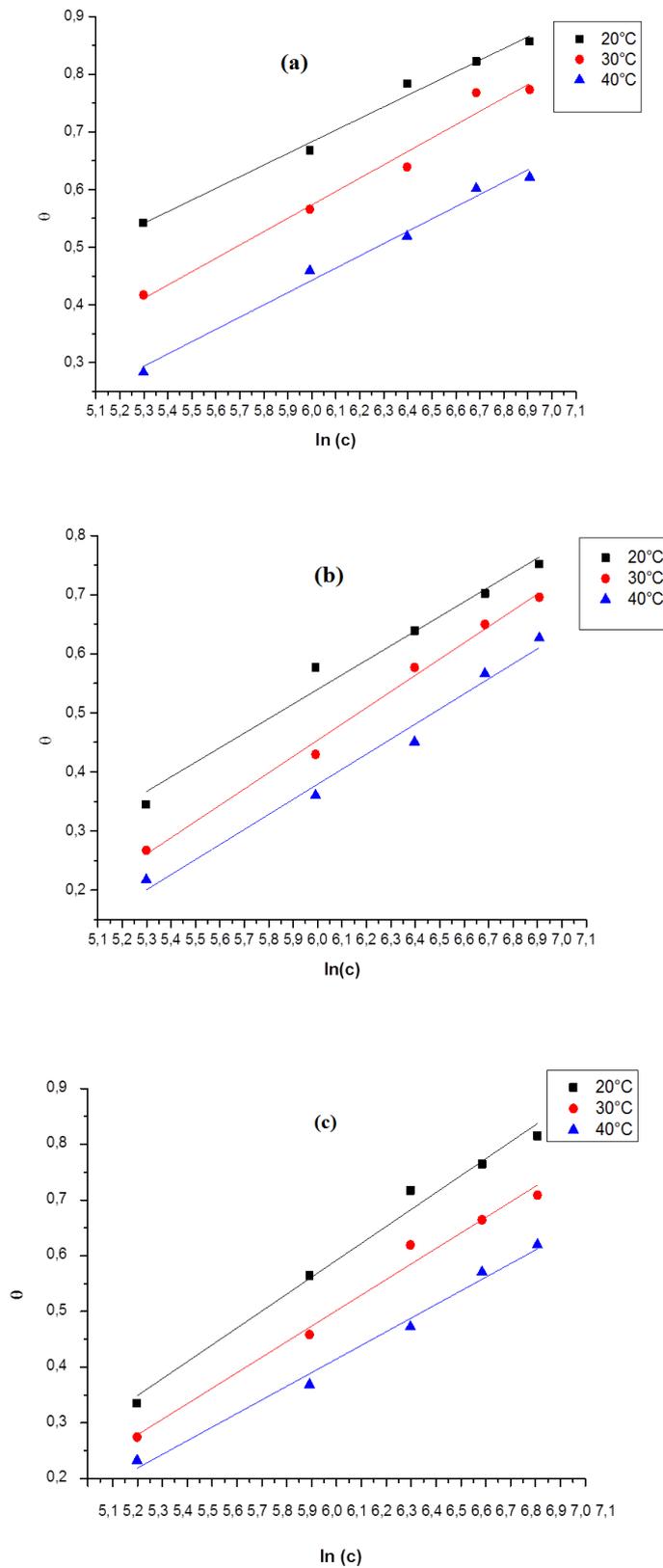
D'après les résultats obtenus, on a constaté que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité pour l'ensemble des isothermes (Tableau 2) ; Néanmoins le  $r^2$  pour l'isotherme de Langmuir est le plus proche de l'unité par rapport aux autres modèles pour l'EAcOEt et l'EBuOH, ce qui nous a permis de dire que l'adsorption de ces extraits sur la surface de l'acier obéit à ce modèle dans le domaine des concentrations et des températures étudiées. Par contre l'adsorption de L'EDCM obéit au modèle de Temkin.



**Figure 5 :** Isothermes de Langmuir des extraits d'*Atriplex halimus L.* à différentes températures :  
 a) EAcOEt, b) EBuOH, c) EDCM.



**Figure 6 :** Isothermes de Freundlich des extraits d'*Atriplex halimus L.* à différentes températures :  
 a) EAcOEt, b) EBuOH, c) EDCM.



**Figure 7:** Isothermes de Temkin des extraits d'*Atriplex halimus L.* à différentes températures : a) EAcoEt, b) EbuOH, c) EDCM.

### II.3.1. Mécanisme d'adsorption de tous les extraits :

Le tracé de l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Temkin (Figures 5 et 7) permet la détermination de la constante d'équilibre du processus d'adsorption ( $K_{ads}$ ) de l'inhibiteur à chaque température. A partir du tableau 3, on peut calculer l'énergie libre d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  en utilisant la relation (7) [4, 5].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln C_{solvant} \cdot K_{ads} \quad (7)$$

Où R : la constante des gaz parfait =  $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T: la température en Kelvin.

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

**Tableau 3:** Paramètres thermodynamiques ( $r^2$ ,  $K_{ads}$  et  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) relatifs à l'adsorption des extraits d'*Atriplex halimus L.* sur la surface de l'acier étudié.

Extrait	Température (°C)	$r^2$	$K_{ads}$	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ/mol)
EAcOEt	20	0,99771	0,00544905	-20.96
	30	0,98312	0,00330226	-20.41
	40	0,98987	0,00220041	-20.02
EBuOH	20	0,98786	0,00283792	-19.37
	30	0,98748	0,00174375	-18.80
	40	0,97805	0,00128667	-18.63
EDCM	20	0,98285	0,015762703	-23.95
	30	0,98195	0,013569192	-23.97
	40	0,98603	0,012225749	-24.49

Les signes négatifs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption de l'extrait sur la surface métallique [6].

Généralement, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  voisines de **-20 KJ/mol** ou moins négatives sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé et l'adsorption est

de type physique (physisorption), alors que celles proches de **-40 KJ/mol** ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique, dans ce cas l'adsorption est de type chimique (chimisorption) [7]. Dans cette étude, les valeurs calculées de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$ , varient entre  $-18.63$  et  $-24.49$  KJ/mol, ce qui suggère que l'adsorption de ces extraits sur la surface de l'acier est de type physique à différentes températures.

Les valeurs de l'enthalpie libre standard de l'adsorption ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) peut être mesurée aussi en utilisant l'équation de Van't Hoff (2) [3] :

$$d \ln K_{ads} / dT = \Delta H_{ads}^{\circ} / RT^2 \quad (2)$$

Par intégration, l'équation devient:

$$\ln K_{ads} = - (\Delta H_{ads}^{\circ} / RT) + A \quad (3)$$

**A** : Constante d'intégration

La variation de  $\ln K_{ads}$  en fonction de l'inverse de la température est une droite avec une pente ( $-\Delta H_{ads}^{\circ} / R$ ) d'où on peut tirer la valeur de ( $\Delta H_{ads}^{\circ}$ ) (figure 8).

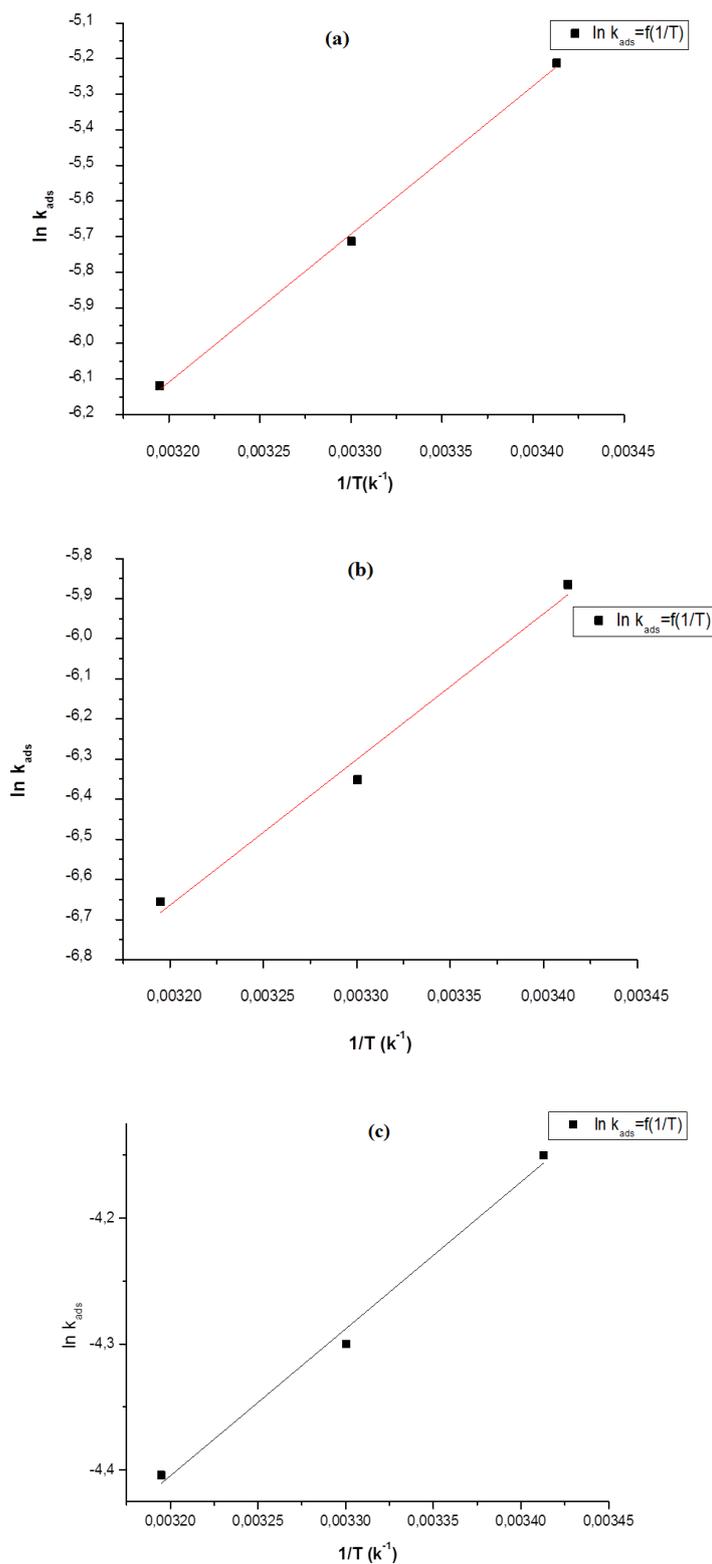
Les valeurs de l'entropie standard d'adsorption ( $\Delta S_{ads}^{\circ}$ ) (relation 5) sont obtenus à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz (4) :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T \Delta S_{ads}^{\circ} \quad (4)$$

D'où:

$$\Delta S_{ads}^{\circ} = (\Delta H_{ads}^{\circ} - \Delta G_{ads}^{\circ}) / T \quad (5)$$

Les valeurs des énergies d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ), l'enthalpie ( $\Delta H_{ads}^{\circ}$ ) et des entropies ( $\Delta S_{ads}^{\circ}$ ), sont regroupées dans le tableau 4.



**Figure 8 :** Variation de  $\ln K_{ads}$  en fonction de l'inverse de la température : a) EAcOEt, b) EBuOH, c) EDCM.

**Tableau 4:** Paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ,  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  et  $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) relatifs à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier étudiée.

Extrait	Température (K)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (KJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (KJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J/mol.k)
<b>EAcOEt</b>	293	-20.98	-34.60	-46.55
	303	-19.46		-46.82
	313	-20.02		-46.55
<b>EBuOH</b>	293	-19.37	-30.22	-37.04
	303	-18.80		-37.69
	313	-18.63		-37.03
<b>EDCM</b>	293	-23.95	-97.03	47.80
	303	-23.97		47.09
	313	-24.49		47.25

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption peuvent fournir des informations sur l'inhibition de la corrosion tels que :

\* Un processus exothermique d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$ ) peut impliquer la physisorption et/ou chimisorption, et un processus endothermique d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$ ) est attribué à la chimisorption [8]. L'adsorption chimique se distingue de l'adsorption physique par la valeur absolue de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$ . Pour la chimisorption, elle s'approche de 100 kJ/mol, tandis que pour la physisorption, elle est inférieure à 40 kJ/mol [9, 10].

- Dans notre cas, les valeurs calculées de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  à partir de l'équation de Van't Hoff sont négatives et varient de  $-34.60 \text{ kJ mol}^{-1}$  à  $-97.03 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ce qui montre le caractère exothermique de l'adsorption des trois extraits sur la surface de l'acier étudié et donc une physisorption de ces extraits.

\* Les valeurs négatives de l'entropie  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  pour l'EAcOEt et l'EBuOH, où nous avons obtenus une physisorption, impliquent que les molécules actives de ces extraits s'adsorbent électrostatiquement à la surface de l'acier dans l'étape déterminante de la vitesse représentant une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre [11].

\* Le signe positif de l'entropie  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  pour l'EDCM, indique que le processus d'adsorption s'accompagne d'un grand désordre dû à la compétition entre les molécules d'eau et les molécules de l'EDCM à la surface de l'acier [12].

\* Les valeurs négatives de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  impliquent que les réactions sont spontanées.

### II.3.2. Energie d'activation apparente ( $E_a$ ) :

Dans le cas de la corrosion en milieu acide, de nombreux auteurs [13,14] utilisent l'équation d'Arrhenius (6) 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)

$$\ln V_{corr} = - (\Delta E_a / RT) + \ln A \quad (6)$$

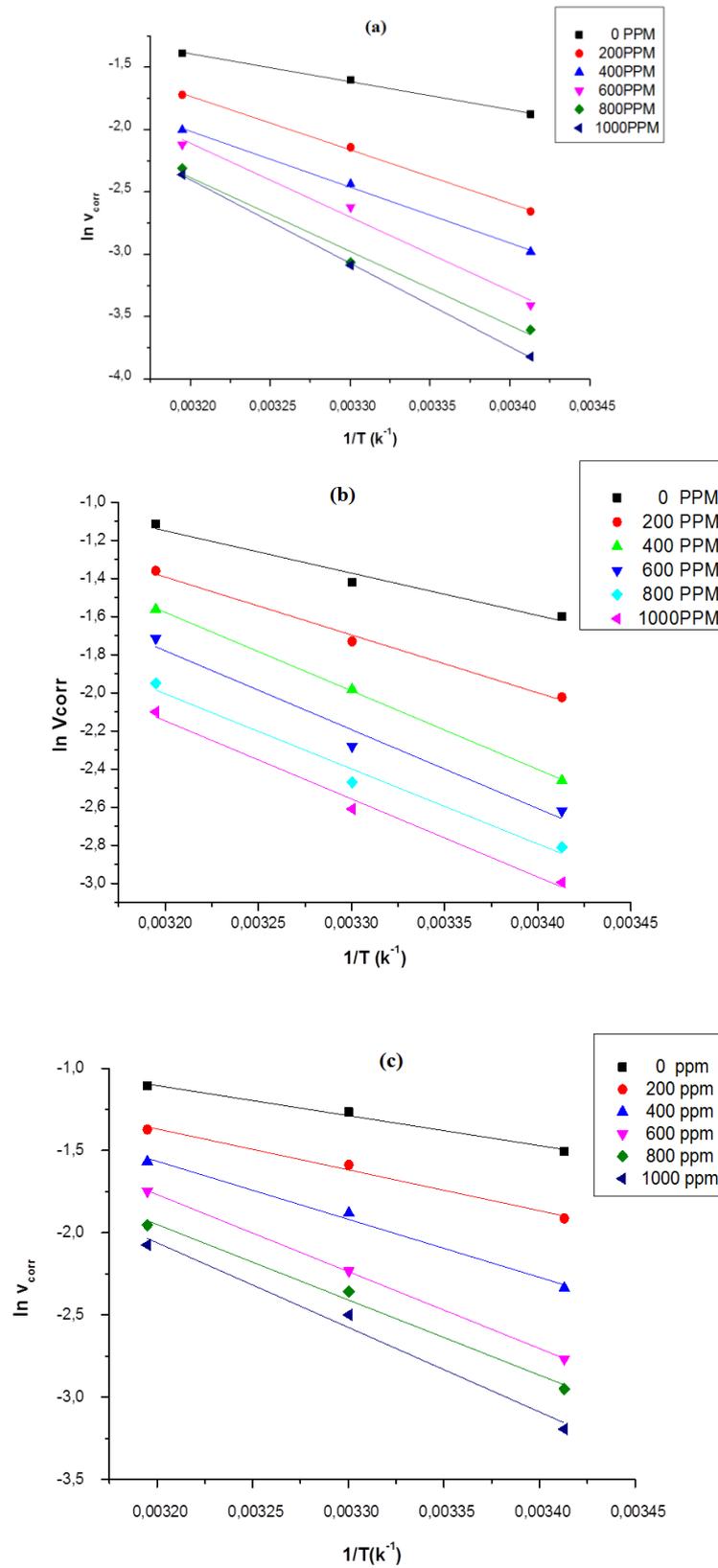
$\Delta E_a$ : Energie d'activation apparente.

$E_{ainh}$  : Energie d'activation obtenue en présence d'inhibiteur

$E_a^{\circ}$  : Energie d'activation obtenue en absence d'inhibiteur

A: Paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.

La figure 9 illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion ( $\ln V_{corr}$ ) en fonction de l'inverse de la température (1/T). Les valeurs des énergies d'activation apparentes sont obtenues à partir de la pente des droites pour les différentes concentrations des extraits d'*Atriplex halimus L.* Les paramètres d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution HCl 1M en absence et en présence des extraits d'*Atriplex halimus L.* à différentes températures sont regroupés dans le tableau 5.



**Figure 9:** Variation du logarithme népérien de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les extraits : a) AcOEt, b) BuOH et c) DCM.

D'après les résultats listés dans le tableau 5, on observe une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration et par conséquent une diminution de l'efficacité. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [15,3].

La comparaison de l'énergie d'activation obtenue en présence ( $E_{ainh}$ ) et en absence ( $E_a^\circ$ ) d'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir inhibiteur avec la température.

En 1965, Radovici [16] propose un classement des inhibiteurs se basant sur cette comparaison. Il distingue:

1. Les inhibiteurs, pour lesquels  $E_{ainh} > E_a^\circ$ , qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente. Il s'agit d'une physisorption.
2. Les inhibiteurs, pour lesquels  $E_{ainh} < E_a^\circ$ , présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température Putilova [17] considère que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption. A des faibles températures l'inhibiteur est adsorbé physiquement, tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.
3. Les inhibiteurs, pour lesquels  $E_{ainh} = E_a^\circ$ , ne présentent pas l'évolution du pouvoir protecteur avec la température, très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Dans notre cas, les énergies d'activation obtenue en présence des inhibiteurs AcOEt, BuOH et DCM à différentes concentrations, sont supérieures à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'acide seul (0ppm). Ce qui permet de dire que les inhibiteurs peuvent agir par un mécanisme de physisorption.

Une formule alternative d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie d'activation  $\Delta H_a^\circ$  et l'entropie d'activation  $\Delta S_a^\circ$  du processus de corrosion de l'acier dans le milieu acide. Elles sont données par l'équation suivante (7) [18] :

$$\ln v_{\text{corr}}/T = [\ln (R/N_a \times h) + (\Delta S_a^\circ / R)] - (\Delta H_a^\circ / RT) \quad (7)$$

$N_a$ : Nombre d'Avogadro = **6, 023. 10<sup>23</sup>**atome/mol.

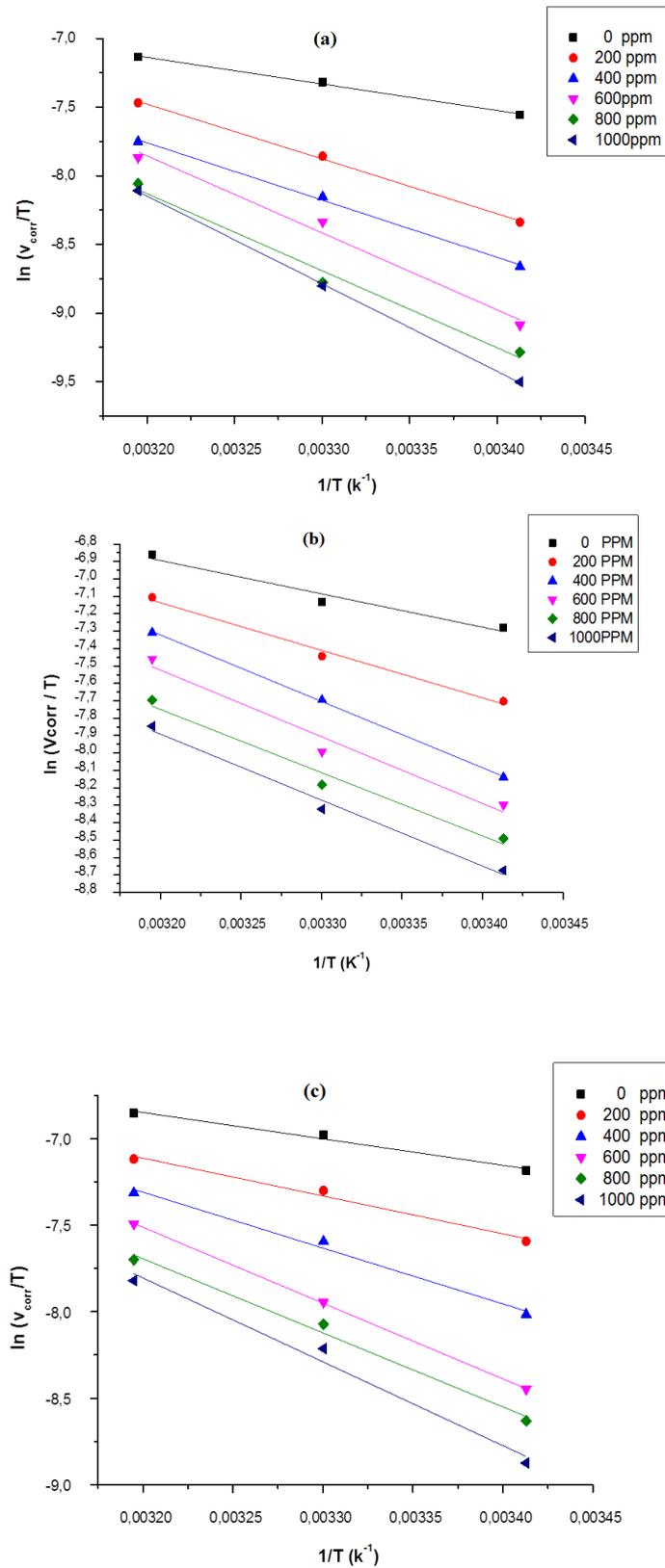
$h$ : Constante de Planck = **6, 626. 10<sup>-34</sup>** J/K.

La variation du  $(\ln v_{\text{corr}}/T)$  en fonction de l'inverse de la  $1/T$  est une droite (Figure 10) avec une pente de  $-(\Delta S_a^\circ / R)$  et une ordonnée à l'origine égale  $\ln (R/N_a \times h) + (\Delta S_a^\circ / R)$ .

Les valeurs des enthalpies et des entropies d'activation sont données dans le tableau 5.

**Tableau 5** : Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence des extraits d'*Atriplex halimus L.* à différentes températures.

Extrait	Concentration (ppm)	$E_a$ (KJ/mol)	$\Delta H_a^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S_a^\circ$ (J/mol.K)
<b>EAcOEt</b>	0	18.61	16.09	-205.40
	200	35.68	33.16	-153.59
	400	37.21	34.69	-151.04
	600	49.17	46.65	-113.55
	800	49.22	46.70	-115.67
	1000	55.64	53.13	-95.27
<b>EBuOH</b>	0	18.44	15,93	-203,89
	200	25.24	22,73	-184,15
	400	34.25	31,73	-156,86
	600	34.39	31,88	-158,09
	800	32.71	30,19	-165,35
	1000	34.02	31,50	-162,34
<b>EDCM</b>	0	15,19	12,67	-213,94
	200	20,66	18,14	-198,63
	400	29,34	26,82	-172,47
	600	38,92	36,41	-143,49
	800	38,09	35,57	-147,68
	1000	42,78	40,26	-133,60



**Figure 10 :** Tracé d'Arrhenius de  $\ln(V_{corr}/T)$  en fonction de  $1/T$  en absence et présence des extraits d'*Atriplex halimus L.* : a) EAcOEt, b) EBUOH, c) EDCM.

- Les signes positifs des enthalpies  $\Delta H_a^\bullet$  reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier [19].
- $\Delta S_a^\circ$  est négative et augmente en présence des extraits, ceci peut être expliqué par une augmentation du désordre des molécules de ces extraits qui se stabilisent lors de la formation du complexe métal/espèces adsorbées [20,21].

### III. METHODES ELECTROCHIMIQUES :

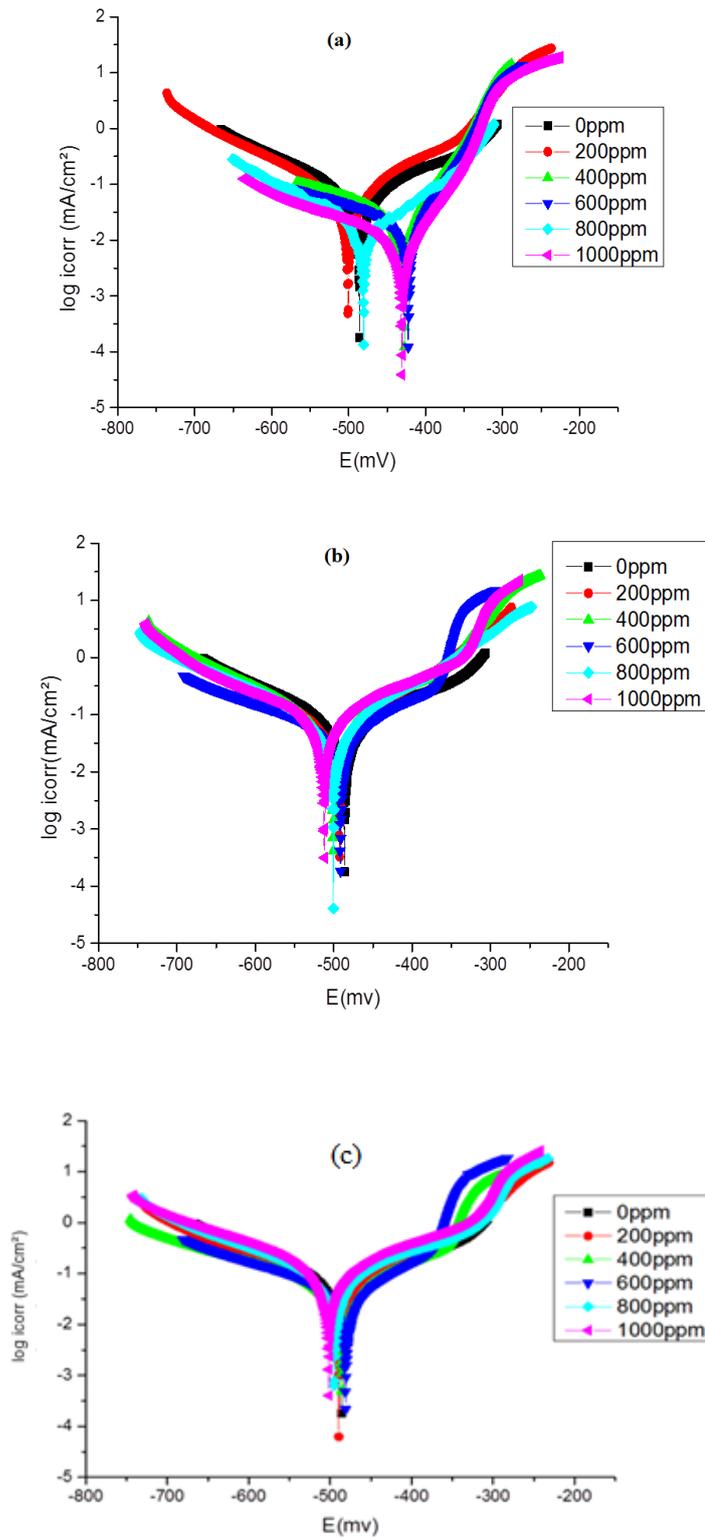
#### III.1. COURBES DE POLARISATION :

Avant chaque expérience, l'électrode de travail est immergée pendant 60 min pour établir un état stable au potentiel de circuit ouvert ( $E_{ocp}$ ). Afin d'évaluer les paramètres cinétiques, des expériences de polarisation potentiodynamique ont été effectuées en absence et en présence de différentes concentrations des extraits, des traces de courbes de polarisation potentiodynamique, avec une vitesse de balayage de 1 mV / s dans une gamme de potentiel de  $\pm 250$  mV par rapport au potentiel indiqué par l'OCP [22].

Les résultats obtenus sont mesurés sur la figure 11 et les valeurs sont regroupés dans le tableau 6.

**Tableau 6** : Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans **HCl 1M** sans et avec l'ajout de différentes concentrations des extraits d'*Atriplex halimus L.* à 293K.

Extrait	Concentration (ppm)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$	$-\beta_c$	$\theta$	EI (%)
AcOEt	0	485.7	0.0622	176	155.9	-	-
	200	500.6	0.0252	81.7	113.1	0.5948	59.48
	400	427.3	0.0175	52.6	142.9	0.7186	71.86
	600	422.4	0.0128	51.1	179	0.7942	79.42
	800	480.6	0.0093	91.3	119.4	0.8504	85.04
	1000	430.6	0.0076	44.4	180.9	0.8778	87.78
	1200	486.5	0.0085	57.7	120	0.8633	86.33
BuOH	0	485.7	0.0622	176	155.9	-	-
	200	492.9	0.0419	107.9	140.9	0.3263	32.63
	400	491.7	0.0257	66.8	158.4	0.5868	58.68
	600	500.7	0.0249	81.6	112.8	0.5996	59.96
	800	500.8	0.0214	96	122.4	0.6559	65.59
	1000	512	0.0167	77.2	102.8	0.7315	73.15
	1200	520.6	0.0209	76	112	0.6639	66.39
DCM	0	485.7	0.0622	176	155.9	-	-
	200	489.5	0.0336	96.1	141.1	0.4598	45.98
	400	485.5	0.0300	75.7	177.7	0.5176	51.76
	600	481.2	0.0230	98.3	151.9	0.6302	63.02
	800	494.7	0.0169	82.4	108.9	0.7282	72.82
	1000	501.6	0.0146	76.6	104.8	0.7652	76.52
	1200	510.6	0.0190	87.5	146.3	0.6945	69.45



**Figure 11** : Courbes de polarisation potentiono-dynamiques de l'acier dans **HCl 1M** sans et avec différentes concentrations des extraits d'*Atriplex halimus L.* : a) AcOEt, b) BuOH, c) DCM.

- L'analyse de la figure 11 a révélé que l'addition de différentes concentrations des extraits en milieu acide avait un impact sur les branches anodiques et cathodiques des courbes, ce qui indique que les extraits affectent les réactions anodiques et cathodiques [24].
- L'inspection du tableau 6 montre une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation des concentrations, cela est dû à l'absorption des molécules contenues dans les extraits à la surface de l'acier [25].
- La présence des extraits à des concentrations optimales entraîne une diminution significative du courant de corrosion. Ce résultat montre que l'addition des extraits réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions  $H^+$ . Les valeurs de  $\beta_a$  et  $\beta_c$  ne varient pas d'une manière régulière, en plus  $E_{CORR}$  n'est pas modifié d'une valeur supérieure à 85 mV, en ajoutant les extraits dans la solution, cela indique le caractère mixte des inhibiteurs [26-28].
- L'efficacité maximale d'inhibition qui a été obtenue à la concentration critique des extraits est de :
  - ✓ 87.78 % en présence de 1000 ppm de l'EAcOEt.
  - ✓ 73.15 % en de 1000 ppm de l'EBuOH.
  - ✓ 76.52 % en présence de 1000 ppm de l'EDCM.
- Ces résultats, sont en bonnes concordances avec ceux obtenus par les mesures gravimétriques.
- Les informations extraites de cette méthode sont insuffisantes pour avoir une idée sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Pour pallier à cet inconvénient, on fait appel aux techniques spectroscopiques d'impédance électrochimique.

### **III.2. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE :**

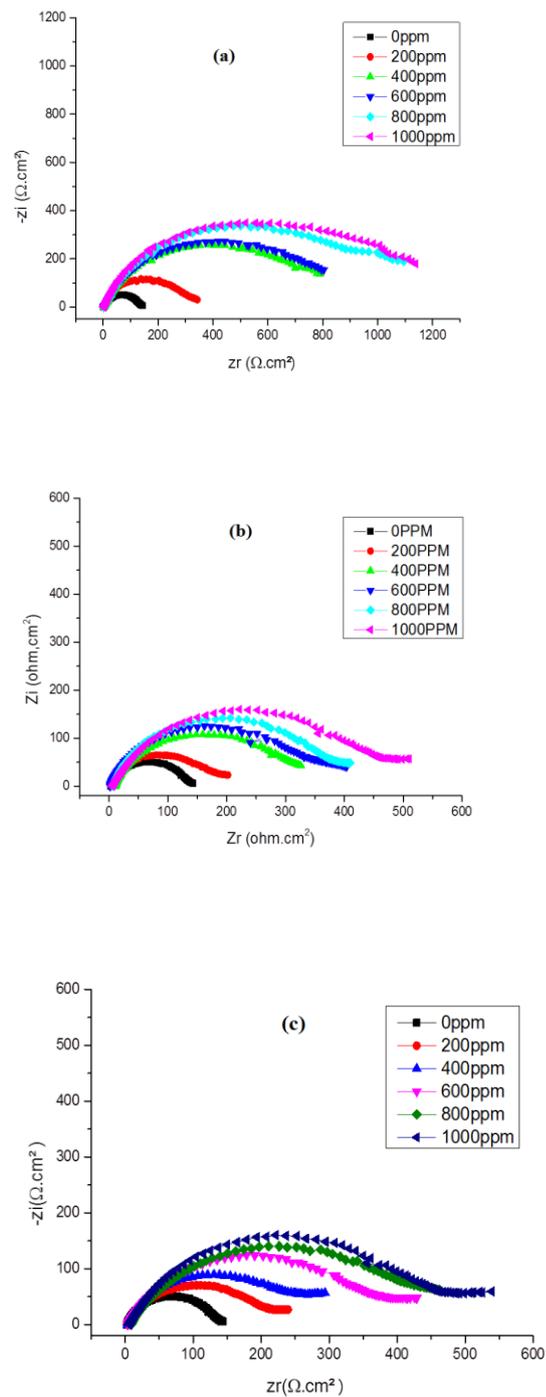
Les diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone immergé dans la solution d'acide HCl 1M obtenus expérimentalement, en absence et en présence de différentes concentrations des extraits, sont enregistrés sur la figure 12. Ces diagrammes d'impédance ne sont pas des demi-cercles parfaits, phénomènes attribués à la dispersion en fréquence de l'impédance inter-faciale [29-32], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [33-35].

Notons que les boucles de Nyquist, sans et avec l'ajout des inhibiteurs, présentent une seule boucle capacitive, ce qui indique que la corrosion de l'acier est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [36, 37]. De plus, les diamètres de ces boucles augmentent avec la concentration en inhibiteurs, indiquant un accroissement dans le pouvoir protecteur. Ce résultat traduit l'influence des inhibiteurs sur le processus à l'interface acier/milieu acide [37-41].

Les résultats obtenus sont tracés sur la figure 12 et illustrés au tableau 7.

**Tableau 7:** Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédances électrochimique de l'acier sans et avec l'ajout, des extraits d'*Atriplex halimus L.*

Extrait	Concentration (ppm)	$R_{tc}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$\theta$	EI %
AcOEt	0	140	-	-
	200	335.5	0.5827	58.27
	400	857.2	0.7142	71.42
	600	890	0.8426	84.26
	800	1166	0.8799	87.99
	1000	1236	0.8867	88.67
	1200	543.9	0.7425	74.25
BuOH	0	140	-	-
	200	207.1	0.3239	32.39
	400	351.5	0.6017	60.17
	600	368.7	0.6202	62.02
	800	406.8	0.6558	65.58
	1000	521	0.7312	73.12
	1200	363.9	0.6152	61.52
DCM	0	140	-	-
	200	237.9	0.4115	41.15
	400	306.9	0.5432	54.32
	600	426.8	0.6719	67.19
	800	505.8	0.7232	72.32
	1000	544.2	0.7422	74.22
	1200	288.6	0.5149	51.49



**Figure 12 :** Diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier dans **HCl 1M** sans et avec différentes concentrations des extraits d'*Atriplex halimus L.* : a) AcOEt, b) BuOH, c) DCM.

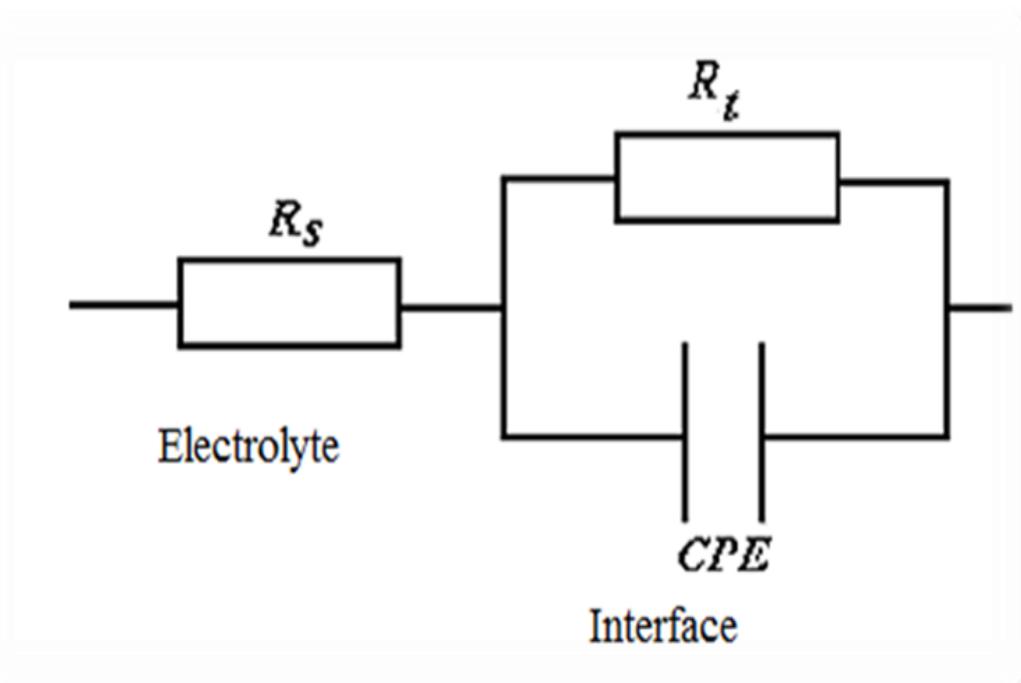
- L'efficacité maximale d'inhibition qui a été obtenue à la concentration critique des extraits est de :

- ✓ 88.67 % en présence de 1000 ppm de l'EAcOEt
- ✓ 73.12 % en de 1000 ppm de l'EBuOH
- ✓ 74.22 % en présence de 1000 ppm de l'EDCM

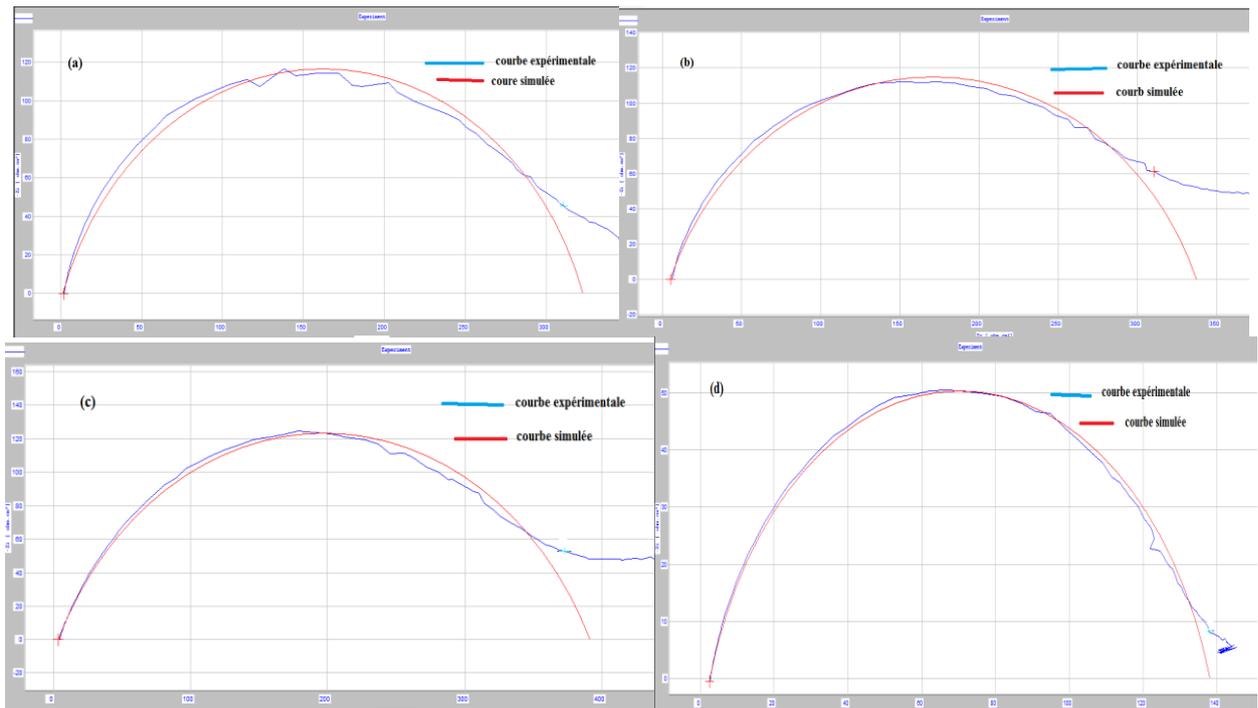
Ces résultats, sont en bonnes concordances avec ceux obtenus par les mesures de Tafel.

#### IV. CIRCUIT ELECTRIQUE EQUIVALENT (CEE):

Après plusieurs tests de simulations par le logiciel EC-Lab.V10.02, nous avons opté pour le circuit équivalent présenté dans la figure 13, où la courbe du circuit simulée est plus proche de la courbe expérimentale vers les hautes fréquences pour les trois extraits (figure 14). Ce circuit est constitué d'une résistance de la solution ( $R_s$ ), résistance de transfert de charge ( $R_t$ ) et une capacité à phase constante (CPE).



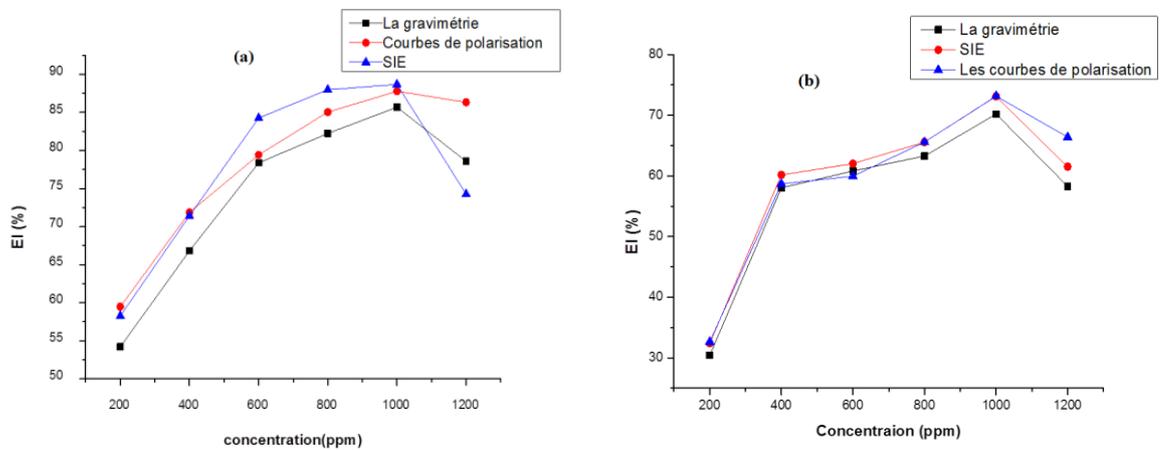
**Figure 13** : CEE de l'acier dans une solution **HCl 1M** sans et avec l'ajout des extraits *d'Atriplex halimus L.*

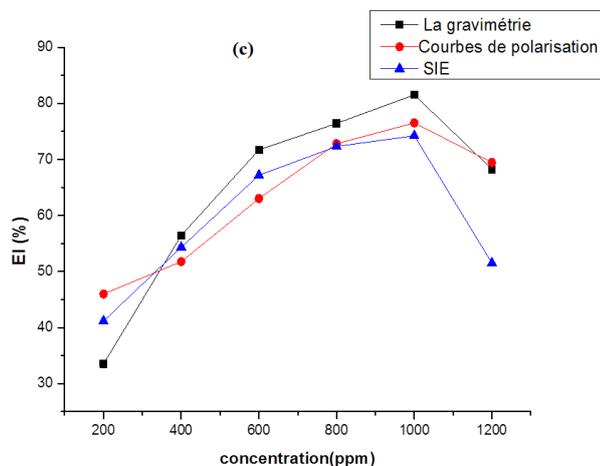


**Figure 14 :** Courbes d'impédances expérimentales et simulées de l'acier dans la solution **HCl 1M**, a) avec l'ajout de l'EAcOEt, b) l'EBuOH, c) l'DCM, d) sans l'ajout de l'extrait.

**V. ETUDE COMPARATIVE DES RESULTATS OBTENUS PAR LES DEUX METHODES (METHODE GRAVIMETRIQUE ET ELECTROCHIMIQUE) :**

Les variations de l'efficacité inhibitrice déterminées par les deux méthodes en fonction de la concentration des extraits *d'Atriplex halimus L.* sont présentées sur la figure 15.





**Figure 15 :** Comparaison entre l'efficacité d'inhibition de la corrosion déterminée par gravimétrie, les courbes de polarisation, et les diagrammes impédance (SIE) pour différentes concentrations des extraits d'*Atriplex halimus L.* à 293 k.

D'après la figure 16, on a constaté qu'il ya une bonne concordance des valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenus à partir des deux méthodes, ce qui dévoile la fiabilité des résultats.

## VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Raja, P. B., A. K. Qureshi, et al. (2013). "Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media." *Corrosion Science* **69**: 292-301.
- [2] Daoud, D., T. Douadi, et al. (2015). "Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study." *Corrosion Science* **94**: 21-37.

- [3] Umoren, S., U. Eduok, et al. (2016). "Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques." *Arabian journal of chemistry* **9**: S209-S224.
- [4] Djeddi, N., M. Benahmed, et al. (2015). "Study on methylene dichloride and butanolic extracts of *Reutera lutea* (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitions for carbon steel in HCl solution." *Research on Chemical Intermediates* **41**(7): 4595-4616.
- [5] Benahmed, M., N. Djeddi, et al. (2016). "Saccocalyx satureioides as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution." *International Journal of Industrial Chemistry* **7**(2): 109-120.
- [6] Li, L., X. Zhang, et al. (2012). "Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel." *Corrosion Science* **63**: 82-90.
- [7] Hodaifa, G., J. Ochando-Pulido, et al. (2013). "Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones." *Industrial crops and products* **49**: 526-534.
- [8] Aljourani, J., K. Raeissi, et al. (2009). "Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution." *Corrosion Science* **51**(8): 1836-1843.
- [9] Arukalam, I. (2014). "Durability and synergistic effects of KI on the acid corrosion inhibition of mild steel by hydroxypropyl methylcellulose." *Carbohydrate polymers* **112**: 291-299.
- [10] Ostovari, A., S. Hoseinie, et al. (2009). "Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid,  $\alpha$ -d-Glucose and Tannic acid)." *Corrosion Science* **51**(9): 1935-1949.
- [11] Attar, T., A. Benkhaled, et al. (2022). "Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu sulfurique par polyéthylène glycol." *Revue des matériaux et énergies renouvelables* **6**(1): 1-7.
- [12] Boudiba, S., K. Hanini, et al. (2019). "Experimental, theoretical and mathematical studies of *Echium italicum* L. extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium." *Materials Research Express* **6**(8): 086546.
- [13] Lebrini, M., F. Robert, et al. (2011). "Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckii* plant." *Corrosion Science* **53**(2): 687-695.

- [14] Hamdy, A. and N. S. El-Gendy (2013). "Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium." *Egyptian Journal of Petroleum* **22**(1): 17-25.
- [15] El Ouadi, Y., A. Bouyanzer, et al. (2015). "Evaluation of Pelargonium extract and oil as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in acidic chloride solutions and pharmacological properties." *Research on Chemical Intermediates* **41**(10): 7125-7149.
- [16] Ghareba, S. and S. Omanovic (2010). "Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: towards the development of 'green' corrosion inhibitors." *Corrosion Science* **52**(6): 2104-2113.
- [17] Bommersbach, P. (2005). "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques." PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne.
- [18] Hmamou, D. B., R. Salghi, et al. (2015). "Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by new bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches." *Journal of environmental chemical engineering* **3**(3): 2031-2041.
- [19] Behpour, M., S. Ghoreishi, et al. (2012). "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punica granatum peel and main constituents." *Materials Chemistry and Physics* **131**(3): 621-633.
- [20] Lebrini, M., F. Robert, et al. (2011). "Corrosion inhibition by Isertia coccinea plant extract in hydrochloric acid solution." *Int. J. Electrochem. Sci* **6**(7): 2443-2460.
- [21] Singh, A., S. Mohapatra, et al. (2016). "Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: gravimetric and electrochemical study." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **33**: 288-297.
- [22] Daoud, D., T. Douadi, et al. (2014). "Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions." *Corrosion Science* **79**: 50-58.
- [23] Jacobson, G. (2016). "International Measures of Prevention." Application, and Economics of Corrosion Technologies Study, URL <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>.

- [24] Xu, B., W. Gong, et al. (2015). "Theoretical prediction and experimental study of 1-butyl-2-(4-methylphenyl) benzimidazole as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **51**: 193-200.
- [25] Djeddi, N., M. Benahmed, et al. (2015). "Study on methylene dichloride and butanolic extracts of *Reutera lutea* (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitions for carbon steel in HCl solution." *Research on Chemical Intermediates* **41**(7): 4595-4616.
- [26] Verma, C., E. Ebenso, et al. (2015). "5-(Phenylthio)-3H-pyrrole-4-carbonitriles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical investigation " *Journal of Molecular Liquids* **212**: 209-218.
- [27] Hussin, M. H. and M. J. Kassim (2011). "The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl." *Materials Chemistry and Physics* **125**(3): 461-468.
- [28] Bobina, M., A. Kellenberger, et al. (2013). "Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor." *Corrosion Science* **69**: 389-395.
- [29] Martinez, S. and M. Metikoš-Huković (2003). "A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors." *Journal of Applied Electrochemistry* **33**(12): 1137-1142.
- [30] Elayyachy, M., A. El Idrissi, et al. (2006). "New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl." *Corrosion Science* **48**(9): 2470-2479.
- [31] Mansfeld, F. (1981). "Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies." *Corrosion* **37**(5): 301-307.
- [32] McCafferty, E. (1997). "On the determination of distributed double-layer capacitances from Cole-Cole plots." *Corrosion Science* **39**(2): 243-254.
- [33] Ghazoui, A., N. Benchat, et al. (2017). "The study of the effect of ethyl (6-methyl-3-oxopyridazin-2-yl) acetate on mild steel corrosion in 1M HCl." *Journal of Alloys and Compounds* **693**: 510-517.
- [34] Yurt, A., S. Ulutas, et al. (2006). "Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases." *Applied Surface Science* **253**(2): 919-925.

- [35] Zheng, X., S. Zhang, et al. (2014). "Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of mild steel by 1-octyl-3-methylimidazolium L-prolinate in sulfuric acid solution." *Industrial & engineering chemistry research* **53**(42): 16349-16358.
- [36] Quraishi, M. A. (2014). "2-Amino-3, 5-dicarbonitrile-6-thio-pyridines: new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl." *Industrial & engineering chemistry research* **53**(8): 2851-2859.
- [37] El Achouri, M., S. Kertit, et al. (2001). "Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by some gemini surfactants in the series of alkanediyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide)." *Progress in Organic Coatings* **43**(4): 267-273.
- [38] Bentiss, F., M. Traisnel, et al. (1999). "A new triazole derivative as inhibitor of the acid corrosion of mild steel: electrochemical studies, weight loss determination, SEM and XPS." *Applied Surface Science* **152**(3-4): 237-249.
- [39] El-Askalany, A., S. Mostafa, et al. (2016). "Novel tetrazole-based symmetrical diselenides as corrosion inhibitors for N80 carbon steel in 1 M HCl solutions: experimental and theoretical studies." *Journal of Molecular Liquids* **223**: 497-508.
- [40] Gu, T., Z. Chen, et al. (2015) "Synthesis and inhibition of N-alkyl-2-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromide for mild steel in acid solution: Box–Behnken design optimization and mechanism probe " *Corrosion Science* **90**: 118-132.
- [41] Yıldız, R. (2015). "An electrochemical and theoretical evaluation of 4, 6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions" *Corrosion Science* **90**: 544-553.

***CONCLUSION***

***GENERALE:***



Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier **E24-2** par les extraits de la plante *Atriplex hamulis L.* dans l'acide chlorhydrique 1M.

L'estimation des propriétés inhibitrices a été effectuée par des méthodes gravimétrique et électrochimiques (les courbes de polarisation (Tafel) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)).

- ✓ Les résultats obtenus ont montré que :
- ✓ La vitesse de corrosion diminue lorsque la concentration en inhibiteurs augmente.
- ✓ L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et atteint un maximum d'inhibition à 1000 ppm de l'extrait. Elle diminue avec l'augmentation de la température.
- ✓ Les données thermodynamiques obtenues ont signalé que tous les extraits sont physisorbés sur la surface de l'acier de façon spontanée.
- ✓ L'adsorption des extraits sur la surface de l'acier à partir d'une solution de HCl 1M suit l'isotherme de Langmuir pour les deux extraits AcOEt et BuOH et l'isotherme de Temkin pour l'extrait DCM.
- ✓ Les courbes de polarisation potentiodynamiques ont indiqués que nos extraits agissent comme des inhibiteurs de type mixte (anodique et cathodique).
- ✓ Les courbes de SIE ont montré que l'augmentation de la taille de la boucle d'impédance, et par conséquent l'augmentation de la résistance de polarisation (qui est inversement proportionnelle au courant de corrosion), lorsque la concentration en inhibiteur augmente, est la preuve de la formation d'une couche protectrice inhibitrice de la corrosion de l'acier étudié.
- ✓ Les résultats obtenus à partir des différentes techniques étaient en bon accord avec les phénomènes observés.
- ✓ Enfin on peut dire que cette étude a montré que les extraits de la plante *Atriplex halimus L.* ont un pouvoir inhibiteur contre la corrosion des aciers au carbone dans les milieux acides.

\* Comme perspectives, nous allons analyser la composition chimique des différents extraits par HPLC pour essayer d'expliquer le comportement de ces molécules vis à vis de la corrosion de l'acier étudié.