

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université de Laarbi Tébéssi  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département: Sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER  
Domaine : Sciences de la matière  
Filière : chimie  
Option : Chimie organique et matériaux organiques

Thème:

*Utilisation des extraits (méthanolique aqueux)  
de la plante Malva sylvestris comme  
inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone  
dans un milieu acide*

Présenté par :

ATBI Nidhal

Devant le jury :

BENFLIS Hassan	MAB	U. Tébessa	Président
MESSAI Laid	MCB	U. Tébessa	Rapporteur
GRAIDIA Amel	MAA	U. Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 24/05/2017

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université de Laarbi Tébéssi  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département: Sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : chimie

Option : Chimie organique et matériaux organiques

Thème:

*Utilisation des extraits (méthanolique aqueux)  
de la plante Malva sylvestris comme  
inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone  
dans un milieu acide*

Présenté par :

ATBI Nidhal

Devant le jury :

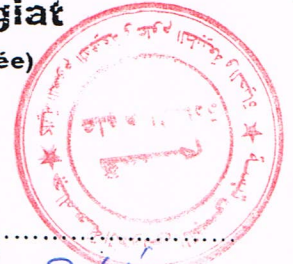
BENFLIS Hassan	MCB	U. Tébéssa	Président
MESSAI Laid	MCB	U. Tébéssa	Rapporteur
GRAIDIA Amel	MCB	U. Tébéssa	Examineur

Date de soutenance : 24/05/2017

Note: 18,16 Mention : ..... EX Cellent

## Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)



Je soussigné(e),

Nom, Prénom : ATBI NIDHAC

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : Sciences de la Nature

N° de carte d'étudiant : 2011 / 4014 853 / 11

Année universitaire : 2016 / 2017

Domaine : chimie

Filière : chimie organique

Spécialité : chimie organique et matériaux organique

Intitulé du mémoire : Utilisation des extraits (méthanolique aqueux) de la plante Malva sylvestris comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide

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 recopié 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 du plagiat sont :

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

Fait à Tébessa, le : 14/06/2017

Signature de l'étudiant(e) :



## *Résumé*

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation de l'extrait aqueux de la plante *Malva sylvestris* en tant qu'antioxydant, antibactérienne et inhibiteur de corrosion. On a utilisé la technique de perte de poids et les méthodes électrochimiques (les courbes de polarisations et la spectroscopie d'impédance électrochimique), afin d'étudier le comportement métal/milieu en absence et en présence de l'extrait et l'influence de concentration et de la température sur ce comportement.

Les résultats obtenus montrent que l'EAMS possède un caractère inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone API 5 LX60 dans le HCl 1M. Les courbes de polarisation révèlent que l'inhibiteur est de type mixte. L'adsorption de l'extrait sur la surface du métal est de type physique et suit l'isotherme de Langmuir. Tandis que pour l'évaluation du pouvoir antioxydant qui a été réalisée en utilisant la méthode du piégeage du radical libre DPPH et celle de la réduction du fer FRAP. A indiqué que l'extrait aqueux manifeste une activité antioxydante importante que celui de l'extrait méthanolique testé aussi. Finalement pour l'activité antibactérienne on a trouvé qu'il a un effet envers une seule souche bactérienne parmi les trois testées.

**Mots clés :** Acier au carbone, caractère inhibiteur de la corrosion, extrait de plante, adsorption, piégeage.

## Abstract

This work is part of the valorization of the aqueous extract of the plant *Malva sylvestris* as antioxidant, antibacterial and corrosion inhibitor. We used the technique of weight loss and the electrochemical methods (The polarization curves and the electrochemical impedance spectroscopy), to study the metal / medium behavior in the absence and in the presence of the extract and the influence of concentration and temperature of this behavior.

The results obtained show that the extract has a corrosion-inhibiting characteristic of the carbon steel API 5 LX60 In hydrochloric acid once molar.

The polarization curves reveal that the inhibitor is the mixed type. The adsorption of the extract on the surface of the metal is the physical type and follows the Langmuir isotherm. Whereas the methode applied to measure the antioxidant activity was the free radical scavenging by using DPPH and that of the reduction of the iron (FRAP). It has been found that the aqueous extract has an important antioxidant activity than that of the methanolic extract tested also. Finally, for antibacterial activity, it was found to have an effect on a single bacterial strain among the three tested.

**Key words:** Corrosion-inhibiting characteristic, carbon steel, plant extract, adsorption, scavenging

## المخلص

هذا العمل يدخل في إطار دراسة المستخلص المائي للنبات الخبيز البري كمضاد للأكسدة و للجراثيم و كمانع للتآكل. لقد تم استخدام تقنية فقدان الوزن والطرق الكهروكيميائية (منحنيات الاستقطاب والتحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية) لدراسة سلوك المعادن في الوسط الحمضي في غياب وفي وجود المستخلص و كذا تأثير التركيز ودرجة الحرارة على هذا السلوك. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن المستخلص المائي يعيق تآكل الصلب المدروس (API 5 L60) في حمض الهيدروكلوريك. تظهر منحنيات الاستقطاب أن مانع التآكل من النوع المختلط وأن امتزاز المستخلص على سطح المعدن من النوع الفيزيائي ويتبع الأيسوثرم لانغميور. أما بالنسبة للتقييم المستخلص كمضاد للأكسدة فقد تم استخدام طريقتي تقييد أو محاصرة الجذر الحر وإرجاع شوارد الحديد. وقد بينت أن المستخلص المائي أظهر نشاطا مضادا للأكسدة أكبر من ذلك من مستخلص الميثانول. وأخيرا عن النشاط المضاد للبكتيريا وجد بان له تأثير على سلالة بكتيرية واحد من بين الثلاثة التي تم اختبارها.

الكلمات المفتاحية: الصلب الكربوني, خاصية مثبط التآكل, مستخلص النبتة, الامتزاز, المحاصرة

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*À mes très chers parents, mon frère, mon adorable sœur et  
à toutes ma famille.*

*Pour leurs soutiens constant et leurs patiences qu'ils  
M'ont témoigné.*

*À tous ce qui est attribué de près ou de loin à la  
réalisation de ce mémoire.*

## **Remerciements**

*Avant toute chose, je remercie « Allah », l'omnipotent, pour m'avoir donné la force, la patience et le courage afin d'arriver la finalité de ce modeste travail.*

*Je remercie ma famille et surtout mes parents pour leur soutien moral, leur patience et leur encouragement durant les étapes difficiles de ce travail.*

*J'exprime d'abord mes profonds remerciements à Mr MESSAI LAID, maitre conférence à l'université de Tébessa pour avoir encadré et dirigé ce travail avec une grande rigueur scientifique, sa disponibilité, ses conseil et la confiance qu'il m'accordé m'ont permet de réaliser ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Mr Benfliss Hassan, maitre-assistant classe B à l'université de Tébessa d'avoir accepté de présider le jury.*

*J'adresse aussi mes sincères remerciements à Mme Graidia Amel, Maitre-assistante classe A à l'université de Tébessa pour l'honneur qu'elle moi a fait en acceptant d'examiner ce mémoire.*

*Je voudrais exprimer un grand remerciement à madame HANINI et monsieur Benhmd Merzoug pour leurs aides et leur gentillesse.*

*Je remercie nos techniciens des laboratoires pour leurs efforts et leur patience : Monsieur Abdelmadjid, Faouzi et Rafik.*

*J'adresse un merci tout particulier à mes compagnons de travail - réalisant aussi leurs mémoires - pour l'entraide dans les moments difficiles : Seif, Wided, Jamel, Asma, Walid, Warda, Belgacem, Rabeh, Jedi, Houda, Radhia, Najet, Chaima, Amira, Mohammed, Mouh, Marwa et Housseem.*

*Je remercie tous mes amies que j'aime sans exception Enfin, mes derniers remerciements vont à ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



## Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
<b>I.1</b>	Les facteurs influençant la corrosion	11
<b>II.1</b>	Systematique	22
<b>IV.A.1</b>	Les résultats des tests de présence de l' <i>EAMS</i>	38
<b>IV.A.2</b>	Composition chimique de l'acier API5 L X60	39
<b>IV.C.1</b>	Influence de la concentration d' <i>EAMS</i> sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20–50) °C	46
<b>IV.C.2</b>	Coefficient de corrélation	52
<b>IV.C.3</b>	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l' <i>EAMS</i> sur la surface de l'acier API 5 L X60 à différentes températures	53
<b>IV.C.4</b>	Paramètre thermodynamique relatifs à l'adsorption de l' <i>EAMS</i> sur la surface de l'acier API 5 L X60 dans la solution de 1M HCl	55
<b>IV.C.5</b>	Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution acide en absence et en présence de l' <i>EAMS</i> à différentes températures	57
<b>IV.C.6</b>	Paramètres électrochimiques de l'acier API 5 LX60 dans HCl 1M sans et avec l'ajout de l' <i>EAMS</i> a différentes concentrations	61
<b>IV.C.7</b>	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier API 5 LX60 pour différentes concentrations de l' <i>EAMS</i>	63

## Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
I.1	Réaction d'oxydo-réduction et transport du courant (réaction électrochimique)	7
I.2	Diagramme potentiel_ pH du fer à 25C°	8
I.3	Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal	9
I.4	Corrosion par piqûres	10
II.1	Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	18
II.2	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	19
II.3	Photographie de la plante <i>Malva sylvestris</i> (fleurs, feuilles, tiges)	23
III.1	Courbes types potentiel /temps d'immersion : $E=f(t)$	29
III.2	Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log)	30
III.3	Représentation d'un potentiostat ER : électrode de référence, ET : électrode de travail, CE : contre-électrode	31
III.4	Circuit électrique équivalent d'un système électrochimique (Circuit de Randles)	32
III.5	Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique (f : fréquence)	32
IV.A.1	Photographie du dispositif de mesures électrochimiques	40
IV.B.1	Photographie de souches bactériennes préparées	45
IV.C.1	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration dans la solution HCl 1 M à différentes températures	47
IV.C.2	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration dans la solution HCl 1 M à différentes températures	47

<b>IV.C.3</b>	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la Température	48
<b>IV.C.4</b>	Evolution de vitesses de corrosion en fonction de la température	48
<b>IV.C.5</b>	L'isotherme d'adsorption de Temkin d' <i>EAMS</i> sur la surface de l'acier API 5 LX60 dans la solution HCl 1M à différentes températures	50
<b>IV.C.6</b>	L'isotherme d'adsorption de Freundlich d' <i>EAMS</i> sur la surface de l'acier API 5 LX60 dans la solution HCl 1M à différentes températures	51
<b>IV.C.7</b>	L'isotherme d'adsorption de Langmuir d' <i>EAMS</i> sur la surface de l'acier API 5 LX60 dans la solution HCl 1M à différentes températures	51
<b>IV.C.8</b>	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température	54
<b>IV.C.9</b>	Variation de la vitesse de corrosion ( $\ln V_{\text{corr}}$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ )	56
<b>IV.C.10</b>	Tracé d'Arrhenius de $\ln V_{\text{corr}}/T$ en fonction de $T$ en absence et en présence de l' <i>EAMS</i>	58
<b>IV.C.11</b>	Evolution du potentiel d'abandon de l'acier API 5 LX60 dans un milieu HCl 1M	59
<b>IV.C.12</b>	Courbes de polarisation de l'acier API 5 LX60 dans la solution à 1 M HCl à différentes concentrations de l' <i>EAMS</i> à 20C°	60
<b>IV.C.13</b>	Impédance électrochimique de l'acier API 5 LX60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l' <i>EAMS</i> (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20C°	62
<b>IV.C.14</b>	Pouvoir réducteur des extraits et de l'acide ascorbique	64
<b>IV.C.15</b>	Histogramme représentatif du pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH	65

Liste des symboles		
Symbole	Signification	Unité
$C_{dl}$	Capacité de la double couche	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
$C$	Concentration	ppm ou (mg/l)
$K$	Constante d'équilibre de la réaction	l/mg
$\beta_a$	Coefficients de TAFEL anodique	V/décade
$\beta_c$	Coefficients de TAFEL cathodique	V/décade
$I_{corr}$	Intensité du courant de corrosion	A
$i_{corr}$	Densité du courant de corrosion	$\text{A}/\text{m}^2$
EI	Efficacité inhibitrice	%
$\Delta G^0_{ads}$	Energie d'adsorption libre	J/mol
$K_{ads}$	la constante d'équilibre du processus d'adsorption	$\text{L mg}^{-1}$
$\Delta H^{\circ}_{ads}$	L'enthalpie standard d'adsorption	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta S^{\circ}_{ads}$	l'entropie standard d'adsorption	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$E_a$	l'énergie d'activation apparente	$\text{kJ}/\text{mol}$
$n$	nombre d'électrons.	-
$F$	Fréquence	Hz
$F$	nombre de Faraday	C/mol
$\Omega$	Fréquence angulaire ou pulsation	$\text{rad.s}^{-1}$
$Z$	Impédance	$\text{Ohm.cm}^2$
$E$	Potentiel	V
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion	V/ECS
$R_p$	Résistance de polarisation	$\Omega.\text{cm}^2$
$R_{tc}$	Résistance de transfert de charge	$\Omega.\text{cm}^2$
$\Theta$	Taux de recouvrement	
$R$	constante des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$T$	Température	K
$t$	Temps	Sec
$V_{corr}$	Vitesse de corrosion	mm/an
$S$	surface de l'électrode	$\text{Cm}^2$
[1], [2],.....	Désignation mentionnée dans la partie bibliographique	
pH	Potentiel d'hydrogène	

EAMS	Extrait aqueux de la plante <i>Malva sylvestris</i>	
O, N, S	Oxygène, azote, soufre	
OMS	Organisation mondiale de la Santé	
DPPH	(2,2-diphényle-1-picrylhydrazyl)	
HCl	Acide chlorhydrique	
1M	Une fois molaire	
ET	Electrode de travail	
CE	Contre-électrode	
ER	Electrode de référence	
NACE	National Association of Corrosion Engineers	
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique	
K	Kelvin	
FRAP	(Ferric Reducing Antioxidant Power)	
BN	Bouillon nutritif	
R <sup>2</sup>	Coefficient de corrélation	

## Table de matières

Matière	N° de page
Liste des tableaux .....	I
Liste des figures.....	II
Liste des symboles et abréviations.....	IV
Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I : phénomène de la corrosion</i>	
I.1. Introduction.....	4
I.2. Définitions de la corrosion.....	4
I.3. Processus de corrosion.....	5
I.3.1. Corrosion électrochimique.....	6
I.3.2. Loi de Nernst.....	7
I.3.3. Diagramme de Pourbaix.....	8
I.4. Morphologie de la corrosion.....	9
I.4.1. Corrosion uniforme.....	9
I.4.2. Corrosion localisée.....	9
I.4.2.1. Corrosion sous contrainte.....	9
I.4.2.2. Corrosion par piqûres.....	9
I.4.2.3. Corrosion cavernueuse.....	10
I.4.2.4. Corrosion intergranulaire.....	10
I.4.2.5. Corrosion galvanique.....	10
I.5. Facteurs de corrosion .....	11
I.6. L'acier au carbone.....	12
<i>Référence</i> .....	13
<i>Chapitre II : Généralité sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion</i>	
II.1. Introduction.....	15
II.2. Définition.....	15
II.3. Propriétés.....	16
II.4. Utilisations industrielles courantes.....	16
II.5. Les classes d'inhibiteur.....	16
II.5.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur.....	17
II.5.1.1. Les inhibiteurs organiques.....	17

II.5.1.2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux) .....	17
II.5.2. Classement selon le mécanisme d'action électrochimique.....	17
II.5.2.1. Les inhibiteurs anodiques.....	18
II.5.2.2. Les inhibiteurs cathodiques.....	18
II.5.2.3. Les inhibiteurs mixtes.....	18
II.5.3. Classement selon leur mode d'action.....	19
II.5.3.1. Les inhibiteurs d'adsorption .....	19
II.5.3.2. Les inhibiteurs passivants.....	20
II.6. Les isothermes d'adsorption.....	20
II.7. Inhibiteur utilisée dans cette étude .....	21
II.7.1. Rappel botanique sur l'espèce <i>Malvasylvestris</i> .....	22
II.7.1.1. Systématique.....	22
II.7.1.2. Présentation et description botanique de la plante <i>Malvasylvestris</i> .....	22
Références .....	24

*Chapitre III : Méthodes, techniques électrochimiques et autres activités biologiques  
de la plante*

III.1. Introduction.....	27
III.2. Méthode gravimétrique.....	27
III.3. Les méthodes électrochimiques.....	28
III.3.1. Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps.....	28
III.3.2. Courbes de polarisation.....	29
III.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	31
III.4. Les activités biologiques des extraits de plantes.....	33
III.4.1. L'activité antioxydante .....	33
III.4.1.1. Introduction.....	33
III.4.1.2. Détermination de l'activité antioxydante.....	33
III.4.1.2.1. Réduction de fer par la méthode de FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) .....	33
III.4.1.2.2. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényle-1-picrylhydrazyl) .....	34
III.4.2. L'activité antibactérienne.....	34
Références.....	36

## Chapitre IV Partie pratique

<i>IV.A. Préparation des échantillons et paramètres des essais gravimétriques et électrochimiques</i>	38
IV.A.1. Préparation des échantillons.....	38
IV.A.1.1. Electrolyte.....	38
IV.A.1.2. Electrode de travail.....	39
IV.A.1.2.1. Composition chimique.....	39
IV.A.1.2.2. Préparation.....	39
IV.A.2. Paramètre des essais gravimétrique et électrochimiques.....	39
IV.A.2.1. Essais gravimétriques.....	39
IV.A.2.1.1. Matériel Nécessaire.....	39
IV.A.2.1.2. Procédure expérimentale.....	40
IV.A.2.2. Essais électrochimiques.....	40
IV.A.2.2.1. Les courbes de polarisations.....	40
IV.A.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	41
<i>IV.B. Protocoles expérimentales pour l'activité antioxydante et antibactérienne de l'EAMS</i>	42
IV.B.1. L'activité Antioxydante.....	42
IV.B.1.1. Réduction de fer par la méthode de FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power).....	42
IV.B.1.2. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényle-1-picrylhydrazyl) .....	42
IV.B.2. Détermination de l'activité antibactérienne.....	43
IV.B.2.1. Conservation des souches.....	43
IV.B.2.2. Les milieux de culture.....	43
IV.B.2.3. Préparation de précultures (Enrichissement et Préparation de la suspension bactérienne).....	43
IV.B.2.4. Ensemencement test antibactérien.....	44
<i>IV.C. Résultats et discussion</i>	45
IV.C.1. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait aqueux de la plante <i>Malva sylvestris</i> .....	45
IV .C.1.1. Etude gravimétrique.....	45
IV .C.1.2. Isotherme d'adsorption .....	49
IV .B.1.2.1. Classification d'isotherme d'adsorption.....	49



IV.B.1.2.2. Mécanisme d'adsorption d'EAMS.....	52
IV.C.1.2.3. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier API 5 L X60 dans la solution HCl 1M.....	55
IV.C.1.3. Etude électrochimiques.....	58
IV.C.1.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	58
IV.C.1.3.2. Courbes de polarisations.....	59
IV.C.1.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	62
IV.C.2. L'activité Antioxydante.....	64
<i>Références</i> .....	66
Conclusion générale.....	68

# **Introduction générale**

Ἰντρουκτιὸν γενεῆς

## Introduction générale

L'acier au carbone a été intensivement employé dans différentes conditions dans les industries de pétrole. [1] Les solutions acides sont parmi les milieux les plus corrosifs. Leurs grandes applications sont les bains de décapages des métaux et le nettoyage des installations industrielles, [2] la stimulation des puits de pétrole, l'élimination de dépôts localisés, [3,4] etc. La plupart du temps, les acides sulfuriques et chlorhydriques sont utilisés pour tels but. [5] Le problème principal au sujet de l'application du l'acier au carbone est sa résistance à la corrosion relativement basse dans les solutions acides. [6]

Ce phénomène de corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement. C'est un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. [7] C'est pour cela l'étude de l'inhibition de la corrosion constitue un domaine de recherche très attractif.

La plupart des inhibiteurs connus sont des composés organiques, ils ont montré une inhibition très importante, mais leur utilisation est limitée à cause de leur toxicité. Récemment, il y a plusieurs recherches concernant des substances naturelles utilisées comme inhibiteurs de corrosion biodégradables et renouvelables. L'utilisation de ces composés verts s'avèrent ajouter aux efforts qui ont récemment activés pour protéger notre planète contre les produits chimiques nuisiblement utilisés.

Un autre intérêt est porté aussi à l'utilisation de ces plantes comme source d'antioxydants et antibactérienne. Récemment l'intérêt porté aux antioxydants naturels, en relation avec leurs propriétés thérapeutiques, a augmenté par rapport aux années précédentes. Dans les diverses spécialités, les recherches scientifiques ont été développées pour extraire, identifier et quantifier ces composés à partir de plusieurs substances naturelles notamment les plantes médicinales et produits alimentaires. [8]

C'est dans ce cadre qu'ont entamé ce travail, pour étudier l'efficacité de l'extrait végétal du *Malva sylvestris* sur l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone de type API 5 L X60 dans le HCl 1M, en utilisant les méthodes gravimétriques et électrochimiques. Et d'étudier aussi leur pouvoir antioxydant et antibactérienne.

Ce travail sera réparti comme suit

Le premier chapitre présente des généralités sur le phénomène de corrosion

Dans le deuxième chapitre, nous présentons un aperçu général sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion, avec une description botanique de notre plante utilisée.

Le troisième chapitre sera consacré à la description des différentes méthodes utilisées pour et nous définirons l'activité antioxydante et antibactérienne.

La pratique et les résultats expérimentaux, leurs discussions sont présentés dans le quatrième chapitre.

**Références**

- [1] M.A. Deyab, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2315–2328.
- [2] R.M. Latanision, *Mater. Perform.* 26, 9 (1987).
- [3] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fouda, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 84–90.
- [4] M.A. Migahed, I.F. Nassar, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2877–2882.
- [5] K.F. Khaled, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 290–300.
- [6] J. Aljourani, M.A. Golozar, K. Raeissi. *Materials Chemistry and Physics.* 12 (2010) 320-325.
- [7] F. Abdelali, Thèse de Doctorat, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides, Université Mentouri Constantine, (2007).
- [8] S. Khoudali, D. Benmessaoud left, A. Essaqui, M. Zertoubi, M. Azzi, M. Benaissa *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (3) (2014) 887-898

# Chapitre I

# Chapter I

## I.1. Introduction

Le terme corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger ou attaquer. La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à se dégrader, c'est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement (agents atmosphériques, réactifs chimiques... etc.), et à retourner à leur état original d'oxyde de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant.[1]

Le phénomène de corrosion représente un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement. Il affecte plusieurs secteurs (industrie, bâtiments, etc....) et peut coûter des milliards de dollars chaque année.

EVANS [2] puis WAGNER et TRAUD [3] sont les premiers à avoir défini la corrosion, en présence d'une phase liquide, comme un processus électrochimique.

Dans ce chapitre nous présentons les différentes définitions de la corrosion, les différents processus de corrosion, ainsi que la corrosion des aciers au carbone.

## I.2. Définitions de la corrosion

Il existe Plusieurs définitions pour le phénomène de la corrosion :

### Définition1

La définition officielle du terme corrosion, donnée par la norme ISO 8044, est la suivante : «Interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.»[4]

### Définition2

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Un autre phénomène dégrade le matériau : l'usure, perte progressive de matière de la surface d'un solide, due au frottement ou à l'impact, un phénomène principalement mécanique ou, cependant, les interactions chimiques entre le matériau et l'environnement jouent parfois un rôle important en accélérant ou en ralentissant la

dégradation. L'étude de la corrosion et la protection des métaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées. [5]

### Définition3

La corrosion est le retour des métaux et alliages à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides. [6]

### I.3. Processus de corrosion

Il convient de préciser que la corrosion d'un métal a comme moteur différents processus de corrosion tels que :

- corrosion électrochimique (aqueuse) : elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal soit dans le milieu qui l'environne (ou les deux). Cette hétérogénéité va produire une différence de potentiel entre différents points du métal et si ce matériau se trouve dans un milieu électrolysable, il y aura formations des piles qui vont débiter dans la masse métallique, car elles sont en court-circuit. Les zones anodiques sont corrodées et disparaissent.
- corrosion chimique : Elle désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant.
- corrosion biochimique : C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrés.
- corrosion par érosion : elle est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique.
- corrosion en milieu gazeux (corrosion sèche): elle correspond à l'attaque d'un métal par un gaz.

Nous nous bornerons à étudier essentiellement dans ce chapitre la corrosion aqueuse (corrosion Electrochimique) parce qu'elle est l'un des phénomènes les plus importants qui correspond en outre au processus de corrosion de l'acier.

La surface de l'acier est constituée de zones dites anodiques et cathodiques. Ces zones peuvent subir des réactions d'oxydation et de réduction lorsqu'elles sont en contact avec une solution électrolytique conductrice d'ions. Cette forme de corrosion est due à la formation de micro-piles à l'intérieur du métal lui-même. [7]



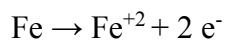
### I.3.1. Corrosion électrochimique

➤ **Définition : voire le point I.3.**

➤ **Principe**

La corrosion électrochimique de l'acier peut être décrite de manière simplifiée, l'acier se dissout dans la zone anodique selon la réaction suivante:

Dans le cas du fer :



Les ions ferreux ( $\text{Fe}^{+2}$ ) passent dans la solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques ( $\text{Fe}^{+3}$ ).

Le cation dissous peut ensuite se présenter sous différentes formes (hydratée, hydrolysée . . .) ou encore former des liaisons plus complexes.

La réaction cathodique, quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution. Les phénomènes cathodiques les plus fréquemment rencontrés sont :

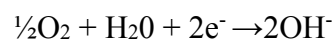
- La réduction du proton  $\text{H}^{+}$  (ou  $\text{H}_3\text{O}^{+}$ ) en milieu acide :  $2\text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$

Ou, sous la forme hydratée :  $2 \text{H}_3\text{O}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$

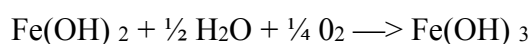
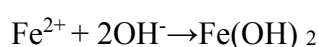
La corrosion se développe indéfiniment tant qu'elle n'est pas limitée par l'appauvrissement en protons aux pH élevés, ou par la saturation du milieu ou du voisinage de la surface, en ions  $\text{Fe}^{2+}$  qui entraînent la formation d'un dépôt protecteur par précipitation d'hydroxyde ferreux aux pH basiques et limitent en général la corrosion.

- La réduction de l'oxygène dans des milieux aérés (milieux neutres ou basiques) :

Dans les solutions aqueuses aérées peu acides, neutres ou basiques, la réaction cathodique la plus importante sur le plan cinétique est la réduction de l'oxygène dissous :

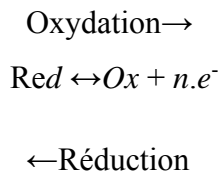


Les ions hydroxydes  $\text{OH}^{-}$  formés dans la solution peuvent ensuite se combiner aux ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  pour former de l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (lorsque le produit de solubilité est atteint), qui peut ensuite conduire à la précipitation de l'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  selon les réactions:



### I.3.2. Loi de Nernst

Les métaux se trouvent en principe à l'état d'oxydes, de sulfates et de carbonates. Quand ils sont réduits à leur état métallique tel le fer, ils ont tendance à retourner à leurs états naturels de minerais, c'est-à-dire à la forme oxydée qui est thermodynamiquement plus stable. C'est ce phénomène chimique qui est appelé corrosion. Il se crée vite un équilibre dynamique qui correspond à la dissolution du métal (oxydation) :



Cet équilibre correspond à un potentiel E représentant la différence de potentiel entre le métal Ox et l'électrolyte contenant les ions (figure I-3).

Ce potentiel est régi par la **loi de Nernst** :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_{ox}}{C_{red}}\right)$$

$E^0$  : potentiel standard de l'électrode de travail, le métal.

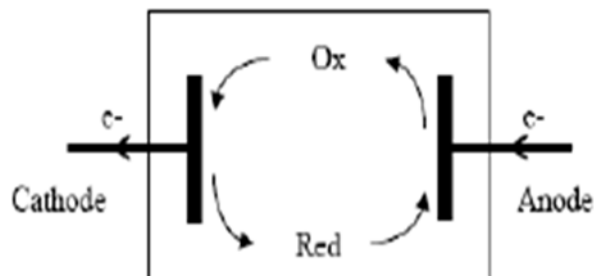
n : nombre d'électrons.

R : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

F : nombre de Faraday ( $96500 \text{ C/mol}$ ).

T : température absolue.

$C_{Ox}$  et  $C_{Red}$  : concentration des espèces Ox et Red en solution.



**Figure I.1** Réaction d'oxydo-réduction et transport du courant (réaction électrochimique) [8]

Le potentiel standard de l'électrode  $E^0$  est mesuré par rapport à une électrode de référence dite électrode standard à l'hydrogène ou au calomel.

Le potentiel d'équilibre n'est mesurable que lorsqu'il n'y a pas de courant.

### I.3.3. Diagramme de Pourbaix

Le professeur Pourbaix a établi pour nombreux métaux des diagrammes basés sur les tensions d'équilibre des réactions électrochimiques en fonction du pH de la solution. Ces diagrammes indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, en fonction du pH et de la tension. Ces diagrammes, sont établis généralement à 250C.

Dans le cas du fer, il apparaît trois domaines distincts (Fig.I.2). [9,10]

- ❖ En milieu acide (**pH < 4**) ; (zone a) la présence de  $Fe^{2+}$  est élevée ; l'hydroxyde ferreux est dissous. Le taux de corrosion est important et ne dépend pratiquement que de la vitesse de diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène.
  - ❖ En milieu neutre (**4 < pH < 10**) ; (zone c) le taux de corrosion est pratiquement indépendant du pH car il se forme en surface de l'hydroxyde ferreux, soluble mais continuellement renouvelable par la corrosion sous – jacente. La surface du fer est donc toujours en contact avec un film de solution alcaline saturée d'hydroxyde ferreux hydraté dont le pH est environ 9.5 quel que soit le pH du milieu.
  - ❖ En milieu basique (**pH > 10**) ; (zone b) le fer se passive surtout en présence d'oxygène et la vitesse de corrosion diminue.
- des zones de passivité (zone b), on est dans une zone de stabilité d'un de ses oxydes ( $Fe_2O_3$ ).
- des zones d'immunité (zone c), le métal ne réagit pas, on est dans une zone de stabilité du fer (Fe).

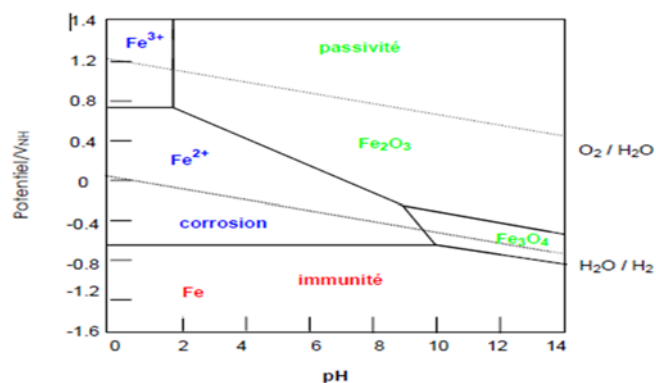


Figure I.2 : Diagramme potentiel\_ pH du fer à 25c°

## I.4. Morphologie de la corrosion

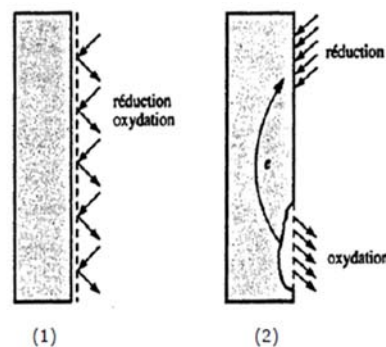
La corrosion peut se produire soit d'une façon uniforme soit d'une façon localisée. De ce fait, on peut distinguer différentes formes de corrosion.

### I.4.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme est la conséquence de l'oxydation sous forme d'ions, de tous les atomes constitutifs de la surface du matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. On distingue à l'échelle macroscopique une diminution régulière de l'épaisseur de métal, par opposition à la corrosion localisée. Cette attaque est observée sur les métaux exposés aux milieux acides.

### I.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée est définie comme étant une attaque qui se déroule en un milieu spécifiquement anodique d'une surface d'un matériau. Dans ce cas de réaction, on distingue clairement les zones anodiques et cathodiques. [11,12, 13]



**Figure I.3** Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal

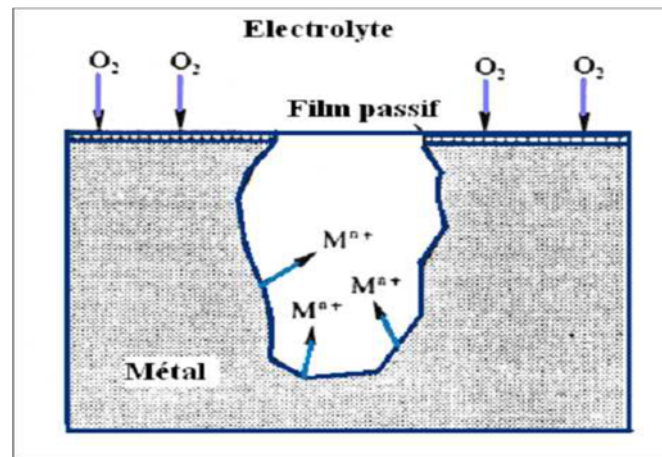
Il existe différents types de corrosion localisée : [14, 15]

#### I.4.2.1. Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion est causé par l'action conjuguée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif. Dans ce cas, elle apparaît sous forme de fissures. [16, 17]

#### I.4.2.2. Corrosion par piqûres

C'est la manifestation classique de l'attaque des chlorures sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Seule une faible surface externe est affectée, mais l'attaque se prolongeant en profondeur. Cette corrosion induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. La résistance mécanique de l'équipement est rapidement affectée. [15]



**Figure I.4** Corrosion par piqûres

#### **I.4.2.3. Corrosion caverneuse**

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. [19]

#### **I.4.2.4. Corrosion intergranulaire**

Elle se développe aux joints de grains du métal, rendant la structure mécaniquement fragile. Cette manifestation est quasiment invisible à l'œil nu mais affecte considérablement la résistance mécanique du métal. Elle est due généralement à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains qui appauvrissent en chrome les zones adjacentes et les rendent plus sensibles à la corrosion. [14,18]

On peut trouver d'autres formes de corrosion localisées qui sont souvent des dérivées des précédentes telles que : la corrosion galvanique, la corrosion sélective, l'érosion-corrosion, la corrosion sous frottement, [11] etc.

On définit par exemple la corrosion galvanique

#### **I.4.2.5. Corrosion galvanique**

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à un couplage de deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif subit une corrosion accélérée par l'autre métal. Par exemple l'acier au carbone avec le cuivre, le cuivre est plus noble que l'acier au carbone donc ce dernier se corrode.

### I.5. Facteurs de corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en quatre grandes rubriques : les facteurs liés au milieu, facteurs métallurgiques, facteurs définissant les conditions d'emploi et les facteurs dépendants du temps.

**Tableau I.1.** Les facteurs influençant la corrosion [20]

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentration du réactif</li> <li>- Teneur en oxygène, en impuretés en gaz dissous (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, ....)</li> <li>- pH du milieu, Salinité, résistivité</li> <li>- Température, pression</li> <li>- Biofilm, salissures marines</li> </ul>
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Composition d'alliages, hétérogénéités cristallines</li> <li>- Procédés d'élaboration</li> <li>- Impuretés dans l'alliage</li> <li>- Traitements thermiques, et mécaniques</li> </ul>
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat de surface, défauts de fabrication</li> <li>- Formes de pièces</li> <li>- Emploi d'inhibiteur</li> <li>- Procédés d'assemblages</li> </ul>
Facteurs dépendants du temps	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vieillissement</li> <li>- Tensions mécaniques internes ou externes</li> <li>- Modification des revêtements protecteurs</li> <li>- Apparition d'un dépôt (calcique ou autre)</li> </ul>

### **I.6. L'acier au carbone**

Les aciers au carbone représentent environ 90 % en volume de l'acier utilisé. Ils ont un large domaine d'application dans le secteur de la construction des ponts, conteneurs, poutres, tôles de châssis de voiture, bateaux....etc. Vu ces applications, les exigences principales aux aciers au carbone sont une résistance mécanique élevée, une bonne ductilité, une ténacité élevée et une soudabilité facile.

A température ambiante, les aciers au carbone sont dans une structure ferritique – perlitique et la fraction volumique des deux phases dépend de la teneur en carbone. Plus la teneur en carbone est élevée, donc plus la fraction volumique de carbures est élevée, la résistance mécanique augmente et plus la dureté augmente.

**Références**

- [1] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs (1969).
- [2] EVANS U.R., *J. Franklin Institute* 208 (1929), p. 45 Cité dans "ROBIN J., *Introduction aux méthodes électrochimiques*, Edition MASSON et C<sup>ie</sup>, 357 P. (1967)"
- [3] WAGNER C., TRAUD W., *Über die Deutung von korrosionsvorgängen durch Überlagerung von electrochemischen Teil vorgängen und ubre die Potenci-albildung am Mischel Elektroden*, *Z. Elektrochem*, pp. 391-402, 44(1938).
- [4] Béranger, G and Mazille, H, *Corrosion des métaux et alliages: mécanismes et phénomènes*. Lavoisier ed., Paris: Hermès Science Publications. 412, (2002).
- [5] D. Landolt, *Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surface*. (1997).
- [6] B. Normad, B. Balland ; *prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique*; presses polytechniques, 2. (2004).
- [7] I.Vervisch-fortuné, *Thèse de Doctorat, Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton*, Université Toulouse III – Paul Sabatier, (2009).
- [8] Torbiero. B ; « Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide » ; *Thèse INSA Toulouse* ; Novembre (2006).
- [9] P. Roberge; *Hand book of corrosion engineering*; Mc Graw-HILL, 7, (2000).
- [10] M.Pourbaix; *Atlas d'équilibre électrochimique à 25 0c*; Gauthiers-Villars; Paris. 312-313. (1963).
- [11] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, "Corrosion Localisée", *Les Editions de Physique*, (1994).
- [12] M. Joly, Y. Ballet, "Techniques de l'Ingénieur", Paris, (1984).
- [13] A.J. Sedriks, *International Metals Reviewers*, 28, pp. 295-307. (1983).
- [14] G. Pinard Legry et A. Pourbaix, "Corrosion Localisée" *Les Editions de Physique*, (1994).
- [15] L.L. Shreir, *Corrosion*, chap. Localized Corrosion, Ed. Newnes, pp. 1-130, (1976).
- [16] C. Peyrat, O. Raquet, M. Helie, G. Santarini, "Etude phénoménologique de l'amorçage et de la propagation de fissures de corrosion sous contrainte. Application à l'acier inoxydable Z2CN18.10 dans le chlorure de magnésium", *Annales de Chimie Sciences des Matériaux*, 24, pp. 281-294. (1999).
- [17] P. Marcus, J.M. Herbelin, "The Application of Surface Analysis Methods to Environmental/Material Interactions", *Electrochem. Soc. Proc.*, pp. 222-224. (1991).



[18] H. Wise, J. Oudar, "Materials Concepts in Surface Reactivity and Catalysis", Academic Press, (1990).

[19] M. Naoun, Thèse de Doctorat, influence du peroxyde d'hydrogène sur la susceptibilité à la corrosion des aciers inoxydables en milieu salin, Université Hadj Lakhdar Batna, (2014).

[20] Pr. T. Lanez, Cours de corrosion, Université Kasdi Merbah - Ouargla- Faculté des sciences, page 1. (2010).

# Chapitre II

## СР9ВІГЕ II

## II.1.Introduction

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métallique, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide chlorhydrique, car l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est souvent favorisée dans les milieux acides. [1]

L'originalité provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit cependant pas de modifier la nature du milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée ou mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif.

La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée de plusieurs manières: [2]

- ✓ soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte,
- ✓ soit en limitant les réactions électrochimiques.

Pour cette dernière, l'inhibiteur agit comme une barrière entre le métal et le milieu (formation d'oxydes, formation d'un film, modification de la cinétique des réactions, etc.). La protection obtenue par un inhibiteur peut être permanente ou temporaire.

Cependant, l'inhibition de la corrosion des métaux à une grande importance technologique. [3,4] De nombreuses études ont été réalisées depuis des années, d'où plusieurs formulations inhibitrices ont été testées pour différents métaux comme le fer pur, l'acier au carbone, l'acier galvanisé, le cuivre, etc.

## II.2. Définition

Conformément à la définition donnée par « National Association of Corrosion Engineers » (NACE) "un inhibiteur est une substance chimique qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration". [5]

Une autre définition est adoptée selon la norme ISO 8044 :

«Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif ». [6]

### II.3. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en préservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être stable aux températures d'utilisation et efficace à faible concentration. Il faut aussi que l'inhibiteur doit être stable en présence des autres constituants du milieu, sans influence sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Être soluble dans le milieu. Il doit respecter les normes de non-toxicité et être peu onéreux.

Un inhibiteur peut être utilisé en vue d'une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage). [7] Pour rester compétitif par rapport aux autres techniques visant à abaisser ou limiter la corrosion, les inhibiteurs doivent être des substances bon marché (bon prix).

### II.4. Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation doive être théoriquement aperçue dans la plupart des cas de corrosion, inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc.).
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- ✓ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.
- ✓ la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des Installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.

### II.5. Les classes d'inhibiteur

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs : [8]

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux);
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteur cathodiques, anodiques ou mixtes);
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (les inhibiteurs d'adsorption ou passivants); le mode d'action d'un inhibiteur dépend de sa structure et de la concentration employée, de la nature et de l'état de surface du métal, du milieu corrosif, ainsi que de la température.
- Soit à partir du domaine d'application;

### II.5.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

#### II.5.1.1. Les inhibiteurs organiques

Ce sont les plus utilisés du fait de leur faible écotoxicité. Ce sont, généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. [9]

L'action inhibitrice de ces composés organiques est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ces inhibiteurs possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote, l'oxygène, le soufre et le phosphore. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur.

L'un des inconvénients de ces molécules est leur dégradation à haute température. En augmentant la température, les inhibiteurs organiques se détériorent et perdent de leur pouvoir anticorrosion. [10]

#### II.5.1.2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Ils sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité. Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle ( $\text{OH}^-$ )

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo molybdates, les phosphates, les silicates, ... [9, 11, 12].

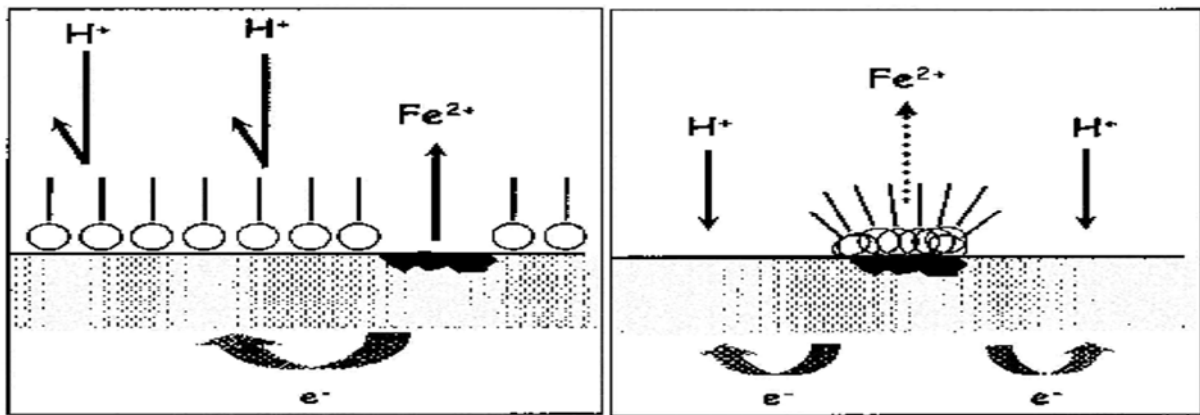
Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se réduisant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement (ils sont toxiques).

Nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés. [13]

### II.5.2. Classement selon le mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de

l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), voire les deux (figure I.1).



a) blocage des sites CATHODIQUES b) blocage des sites ANODIQUES

**Figure II.1** : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide. [14]

### II.5.2.1. Les inhibiteurs anodiques

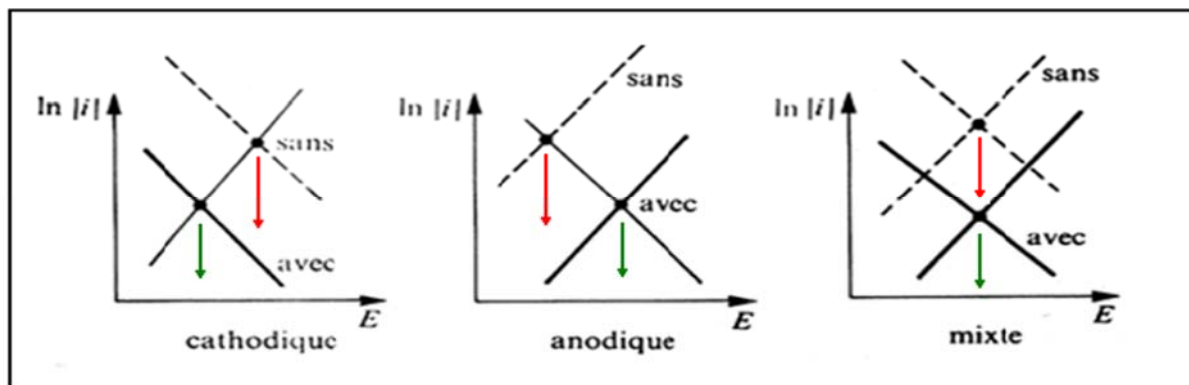
Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont généralement des substances inorganiques, ils causent un grand déplacement d' $E_{corr}$  dans le domaine cathodique afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. [15] Ces inhibiteurs doivent être utilisés avec précaution, En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. C'est pour cela ils sont souvent désignés comme dangereux.

### II.5.2.2. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques ralentissent la réaction cathodique. Ils déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs négatives. Ils s'adsorbent sur les sites cathodiques où se produit la réduction des protons ou de l'oxygène dissous. Ils sont très utilisés dans les milieux acides.

### II.5.2.3. Les inhibiteurs mixtes

Ce type d'inhibiteur arrange les deux cas précédents et s'adsorbe indistinctement sur les sites anodiques et cathodiques. Donc il y a la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques à la fois, le déplacement d' $E_{corr}$  du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion. [16,17]



**Figure II. 2.** Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion. [18]

### II.5.3. Classement selon leur mode d'action

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs passivants dits "d'interphase".

#### II.5.3.1. Les inhibiteurs d'adsorption

Ils sont observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal, ce phénomène est universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons: liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimisorption. C'est 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. [19]

##### ➤ Adsorption physique

Elle conserve l'identité aux molécules adsorbées, On distingue ici trois types de liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres). [20]

##### ➤ Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la

formation de liaisons chimiques stables. [9] La chemisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal.

C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

### II.5.3.2. Les inhibiteurs passivants

Ces inhibiteurs appelés également inhibiteur « d'interphase », ils forment un film de passivation tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. [21-23] Ces inhibiteurs ne se soulagent ainsi 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) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

### II.6. Les isothermes d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée en fonction de la concentration à température constante, plusieurs modèles d'isotherme d'adsorption sont proposés, les trois classiques sont : Langmuir, Freundlich et Temkin.

#### ➤ Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. [8] La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$ , sachant que  $\theta$  représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ( $0 < \theta < 1$ ).

$$V_{ads} = k_{ads}(1-\theta) C_{inh}$$

L'équation de l'isotherme de Langmuir est :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad \dots\dots\dots(II.1)$$

#### ➤ Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$  et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de  $\theta$ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:



$$\theta = \frac{1}{\alpha} \log K + \frac{1}{\alpha} \log C \quad \dots\dots\dots (II.2)$$

$\theta$  : est le taux de recouvrement de la surface

$C$  : est la concentration de l'extrait dans la solution en mg.L<sup>-1</sup>

$K$  : la constante d'équilibre du processus d'adsorption

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent mener à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

### ➤ **Freundlich**

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique de composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante:

$$\text{Log } \theta = \log K + \alpha \log C \quad \dots\dots\dots (II.3)$$

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

### **II.7. Inhibiteur utilisée dans cette étude**

L'utilisation d'inhibiteurs pour le contrôle de la corrosion des métaux et alliages qui sont en contact avec l'environnement agressif est une commode agréée. Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés pour investiguer leur éventualité d'inhibition de corrosion. Toutes ces études révèlent que les composés organiques, spécifiquement ceux qui contiennent N, S et O, ont montré une efficacité d'inhibition typique. Mais, malheureusement, la majorité de ces composés sont non seulement chers mais aussi toxiques pour les êtres vivants. Ca conduit à l'utilisation de produits naturels comme agents anticorrosion qui sont écologiques et inoffensifs.

Dernièrement de nombreuses recherches ont montrés que les huiles et les extraits de plantes sont devenus une source d'inhibiteurs, écologiques qui assurent une efficacité élevée à

un prix moins cher. Ces types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques et ils sont biodégradables. [24]

Les plantes sont incroyablement riches en composés d'intérêt n'ayant pas d'impact négatif sur l'environnement, ces inhibiteurs naturels sont des molécules de natures chimiques diverses mais essentiellement originaires du métabolisme secondaire des plantes. Ce sont de molécules hétérocycliques, contenant des hétéroatomes, telles que les tannins, les saponines, les stéroïdes, les résines, les polysaccharides, les anthraquinones et les alcaloïdes. [25-27]

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation de l'extrait aqueux de la plante « *Malva sylvestris* » en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone en milieu acide HCl 1M. Pour connaître plus notre plante utilisée, il est mieux de présenter une esquisse botanique sur elle.

### II.7.1. Rappel botanique sur l'espèce *Malva sylvestris*

#### II.7.1.1. Systématique [28]

Tableau II.1. Systématique

Règne	Végétal
Famille	Malvacées
Genre	Malva
Espèce	<i>Malva sylvestris</i>
Classe	DicotylédonesouMagnoliopsida
Sous-classe	DilleniidaeouDialypétales
Embranchement	Spermafhytes
Sous embranchement	AngiospermesouMagnoliophyta
Ordre	Malvales

#### II.7.1.2. Présentation et description botanique de la plante *Malva sylvestris*

##### Famille des Malvacées

Les malvacées sont des plantes dicotylédones, dialypétales thalamiflores, méristémones. [29] C'est une famille cosmopolite mais présente surtout dans les régions chaudes des tropiques, bien que l'on trouve aussi des représentants des Malvacées dans les régions

tempérées. [30] Ainsi le nombre de Malvacées diminue graduellement à mesure que l'on va vers le Nord. [31]

Les Malvacées peuvent être des herbes ou des arbustes. Les Malvacées constituent la seule famille des Malvales qui ne contient pas d'arbre.

### Espèce *Malva sylvestris*

La *Malva sylvestris* est devenue une espèce très commune que l'on rencontre facilement à l'état sauvage, dans les champs, le long des chemins et des routes, et même dans certains lieux inhospitaliers comme les terrains vagues. Peu exigeante, à condition qu'elle ait du soleil, cette plante bisannuelle de 30 à 100 cm de hauteur porte de grandes feuilles dentelées vert foncé et, de juin à octobre, des fleurs d'un beau mauve rosé, rehaussé de stries violettes, qui s'épanouissent en 5 pétales. [32]



**Figure .II.3.** Photographie de la plante *Malva sylvestris* (fleurs, feuilles, tiges)

**Références**

- [1] Dar, MA, A review: Plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2011. 63(4): p. 227-233.
- [2] Constantin, F, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. 2011, INSA de Lyon: Lyon. p. 174.
- [3] S.A. Ali, M.T. Saeed, S.V. Rahman, *Corrs. Sci.* 45 (2003) 253.
- [4] V. S. Sastry, *Corrosion Inhibitors-Principles and Application*, John Weiley and Sons, 1998.
- [5] Nace Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4 (1965) 79.
- [6] F. Suedile, Thèse pour le doctorat en Chimie, Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion, Université des Antilles et de la Guyane, (2014)
- [7] ABRUDEANU, M., GAVRILĂ, M., *Durabilitate și coroziune - tehnici de laborator*, Pygmalion, ISBN ISBN 973-96591-8-7, Pitești, (1997).
- [8] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, AldenPress, Oxford, (1993) 489.
- [9] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Pebere, *Inhibiteurs de corrosion*, In : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux*, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, 2002, pp.245-266.
- [10]. Faustin, M, Lebrini, M, Robert, F, and Roos, C, Corrosion studies of C38 steel by alkaloids extract of a tropical plant type. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011. 6(9): p. 4095-4113.
- [11] I. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, Mc Graw-Hill, (1981).
- [12] C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, (1973).
- [13] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent, 10179 (2002).
- [14] E. Schaschl, *Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors*. In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, p. 28-41.

- [15] FIAUD C., Inhibiteurs de corrosion, Corrosion-Vieillessement, COR1005, 14pp disponible sur [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr), 1990;
- [16] M. Bounoughaz, "Les inhibiteurs de corrosion", CDR/SH/CALCOR, 17 mai 1995, pp 34-38
- [17] D. Landolt, « Trait é des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux », Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, pp188-200. ISBN2-88074-245-5.
- [18] Constantin, F, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. 2011, INSA de Lyon: Lyon. p. 174.
- [19] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [20] Khaled, K. Al-qahtani M.M., The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies, Materials Chemistry and Physics, 113, 1, 150-158, 2009;
- [21] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta, 25 (1980) 375.
- [22] F. Mansfeld, W. M. Kendig, W. J. Lorenz, J. Electrochem. Soc., 32 (1985) 290.
- [23] F. H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, Electrochim. Acta, 43 (1998) 75.
- [24] D. Benmessaoud Left\*, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi. *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013) 855-866
- [25]. Rahim, AA and Kassim, J, Recent development of vegetal tannins in corrosion protection of iron and steel. *Recent Patents on Materials Science*, 1(3): p. 223-231. (2008).
- [26]. Ji, G, Shukla, SK, Dwivedi, P, Sundaram, S, and Prakash, R, Inhibitive effect of argemone mexicana plant extract on acid corrosion of mild steel. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(21): p. 11954-11959. (2011).
- [27]. Raja, P, Rahim, A, Osman, H, and Awang, K, Inhibitive effect of Xylopiya ferruginea extract on the corrosion of mild steel in 1M HCl medium. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 18(4): p. 413-418. (2011).
- [28] Classen B. & Blaschek W. An arabinogalactan-protein from cell culture of *Malva sylvestris* – *Planta Med.* 68 (3), 232-236, (2002).
- [29] Boullard Bernard, *Plantes et Champignons*, dictionnaire-Estem, (1997).

[30] Couplan Francois & Doux Yves, L'album des plantes et des fleurs – Delachaux et Niestlé, (1950).

[31] Payer J. B. De la famille des Malvacées – thèse de médecine, Paris – Editeurs Rignoux, (1852).

[32] Paul Schauenberg, Ferdinand Paris. Guide des plantes médicinales. Editions Delachaux et Niestlé, (2010).

# Chapitre III

## Срѣдѣ III

**III.1. Introduction**

Les méthodes d'évaluations de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu HCl sont les suivantes :

- La méthode gravimétrique (ou la perte de masse).
- Les méthodes électrochimiques sont classées en deux groupes : les méthodes stationnaires et non stationnaires, dites transitoires. Le suivi du potentiel de corrosion au cours du temps permet de caractériser la modification de l'interface métal/film passif/électrolyte. L'aspect plus quantitatif (tracé des courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, résistance et capacité de film).

Nous décrivons ci-dessous les méthodes et techniques expérimentales utiliser lors de cette étude.

**III.2. Méthode gravimétrique**

C'est une méthode sa mise en œuvre est relativement simple, de ne pas demander un appareillage important, mais n'atteint pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse  $\Delta m$  (g) subie par un échantillon de surface S, pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. [1]

On peut évaluer la vitesse de corrosion  $V_{corr}$  à partir de la détermination de la perte de masse, et elle est traduite par mm/an selon la relation suivante :

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

Avec :

p : masse volumique du métal ( $g/cm^3$ )

t : temps d'immersion (en heure)

S : surface de l'échantillon ( $cm^2$ )

La valeur de l'efficacité inhibitrice (EI%) est donnée par la formule suivante:

$$EI\% = (1 - V'_{corr} / V_{corr}) .100$$

Dans laquelle  $V_{corr}$  et  $V'_{corr}$  présentent les vitesses moyennes de corrosion de l'échantillon, respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur.



**III.3. Les méthodes électrochimiques****III.3.1. Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps**

C'est le potentiel que prend un métal ou un alliage métallique par rapport à un électrolyte donne. Il est aussi nommé potentiel libre, potentiel a circuit ouvert ou potentiel d'abandon. C'est la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la mesure unique qui n'emmène absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. [2]

La mesure d'E<sub>corr</sub> est une méthode stationnaire qu'autorise à mesurer la différence de tension entre l'acier et une électrode de référence, en se basant sur l'équation de Nernst. Il s'agit d'une quantité thermodynamique. La différence de potentiel mesurée dépend des conditions expérimentales et de l'état de corrosion de l'acier mais ne fournit aucun renseignement sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion. [3]

La mesure du E<sub>corr</sub> indique 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.

Les courbes de la (Fig. III.1) illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps (évolution du potentiel en fonction du temps d'immersion). [4]

Cette variation peut donner une indication sur l'évolution des phénomènes de corrosion ou passivation.

**Courbe a:** Le potentiel augmente au cours du temps (devient de plus en plus cathodique), c'est le cas d'une réaction de passivation menant par exemple à la formation sur la surface du métal d'un produit de corrosion insoluble, adhérent, épais et par conséquent d'une couche défensive.

**Courbe b:** Le potentiel est de plus en plus anodique, c'est le cas d'une attaque par dissolution continue du métal (le potentiel de l'électrode devient de moins en moins noble).

**Courbe c:** Le potentiel devient d'abord négatif (anodique) puis tend vers des valeurs plus positives, c'est le cas d'un début d'attaque suivie d'une passivation.

**Courbe d:** Le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers de valeurs plus négatives. Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable ; elle se détruit après un certain temps (disparition d'un film protecteur précédent à l'immersion).

La mesure du potentiel  $E = f(t)$  a de nombreuses applications, dont on cite :

- La détermination des conditions d'emploi d'un métal ou d'un alliage en fonction de la concentration d'un réactif donné (corrosion et passivation).
- La détermination du comportement vis-à-vis d'un réactif donné d'un alliage en fonction de sa composition.

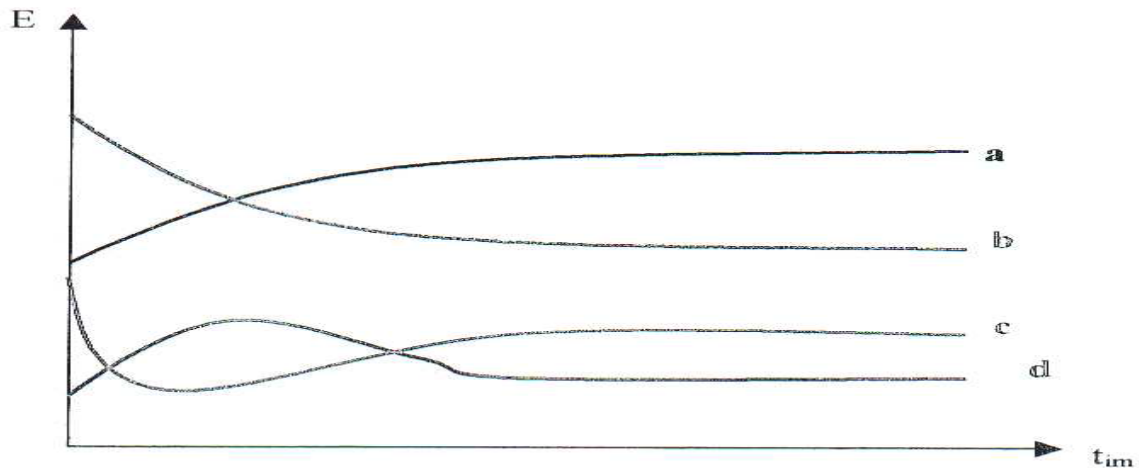


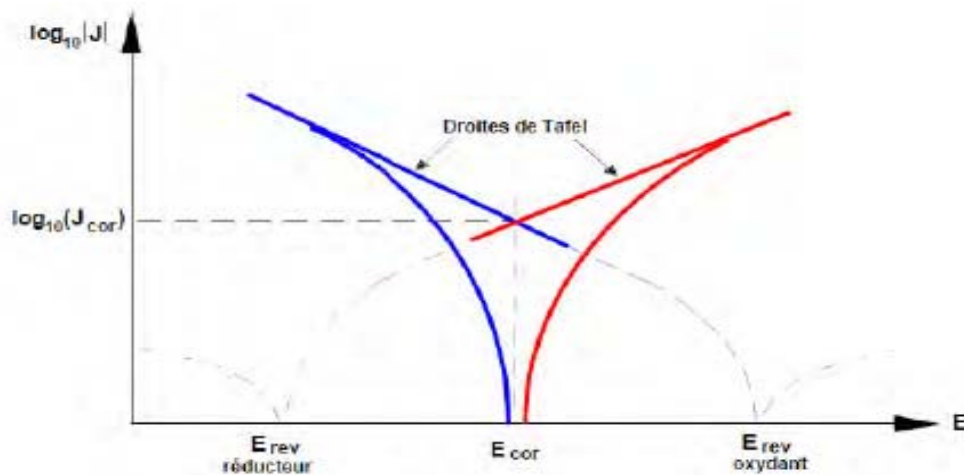
Figure.III.1. Courbes types potentiel /temps d'immersion :  $E=f(t)$

### III.3.2. Courbes de polarisation

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation  $i=f(E)$  de **Butler-Volmer**.

En réalité, la corrosion provient du couplage électrique de deux électrodes réversibles et est constituée par deux réactions électrochimiques couplées correspondant à l'oxydation du métal à l'anode et la réduction de l'oxydant présent dans la solution. La courbe obtenue est appelée courbe de polarisation et résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant (Figure III.2).

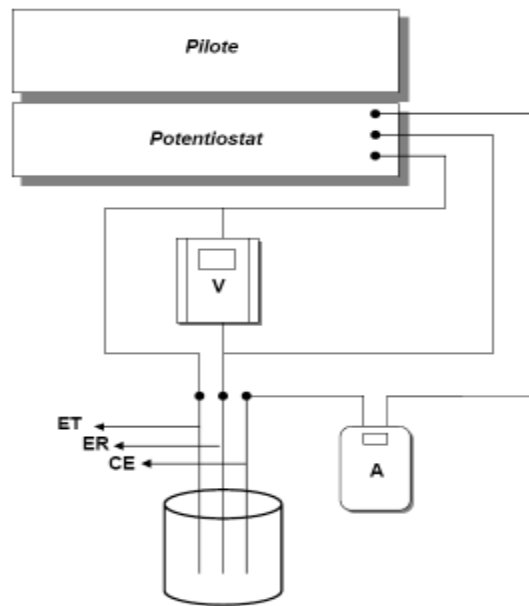


**Figure III.2.** Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log) [5]

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées  $\log i$  (densités de courant) =  $f(E)$  (Fig.III.2.), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  ( $A.cm^{-2}$ ). [6]

Et permettent aussi de connaître la valeur de potentiel de corrosion  $E_{corr}$  qui est défini comme le potentiel au repos (ou réversible) de l'électrode mixte lorsque le circuit est fermé. Contrairement au potentiel à circuit ouvert qui est une quantité thermodynamique, le potentiel de corrosion est une quantité cinétique dont la valeur dépend des paramètres qui dictent la rapidité des réactions anodiques et cathodiques présentes. [7]

Pour la trace de la courbe de polarisation, on peut imposer soit le potentiel (polarisation Potentiostatique) pour obtenir une courbe  $I=f(E)$  soit le courant (polarisation galvanométrique) qui donne la fonction  $E=f(I)$ . La première méthode est la plus utilisée. La détermination se fait à l'aide d'un potentiostat (Figure.III.3.).



**Figure.III.3.** Représentation d'un potentiostat ER : électrode de référence, ET : électrode de travail, CE : contre-électrode

Le souci de cette méthode est qu'elle désigne des courants de corrosion important et donc provoque une altération du métal étudié et d'une modification de icorr se produise pendant le tracé de ces courbes.

### III.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

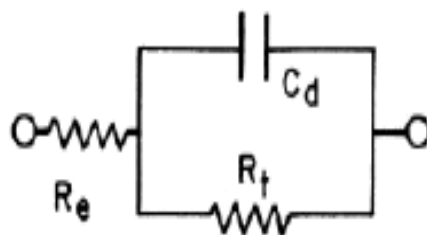
La spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS: Electrochemical Impédance Spectroscopy) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal solution (transfert de charge, diffusion, adsorption...). Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes. Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal, de pulsation  $\omega=2\pi f$  ( $f$  étant la fréquence) et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence.

L'impédance  $Z(\omega)$  peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne :

$$Z(\omega) = |Z|. \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j.\text{Im}(Z)$$

Il en découle deux types de trace, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. La technique d'impédance électrochimique permet entre autres de déterminer la valeur de la résistance de l'électrolyte.

En effet, la réponse d'une électrode en contact avec un électrolyte est souvent représentée par un circuit simplifié ou circuit de Randles (Figure III.4) [8]



**Figure III.4** Circuit électrique équivalent d'un système électrochimique (Circuit de Randles)

Le circuit de Randles est constitué de la résistance électrolytique  $R_e$  en série avec la combinaison parallèle d'une capacité de double couche  $C_d$  (décrite par le modèle de Gouy-Chapman-Stern) et de la résistance de transfert de charge de la réaction de corrosion  $R_t$  qui peut être assimilée à la résistance de polarisation  $R_p$ .

L'impédance est alors donnée par l'équation :

$$Z = R_e + \frac{R_p}{1 + j \omega C_d R_p}$$

Le diagramme de Nyquist qui en découle est représenté sur la (Figure III.5)



**Figure III.5.** Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist d'un système électrochimique ( $f$  : fréquence) [5]

**III.4. Les activités biologiques des extraits de plantes**

Historiquement, les plantes ont été une source d'inspiration pour des nouveaux composés médicamenteux, comme les médicaments dérivés des plantes ont apporté une importante contribution à la santé humaine. Selon l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) en 2008, plus de 80% de la population mondiale repose sur la médecine traditionnelle pour leurs besoins de soins de santé primaires. [9]

Presque toutes les cultures et les civilisations de l'Antiquité à nos jours ont dépendu entièrement ou partiellement de la phytothérapie en raison de leur efficacité, l'accessibilité, la disponibilité, la faible toxicité et d'acceptabilité. [10] En fait, leur propriétés thérapeutiques sont dues à la présence de centaines, voire des milliers de composés naturels bioactifs appelés: les métabolites secondaires. Ces derniers sont par la suite accumulés dans différents organes et parfois dans des cellules spécialisées de la plante. Maintenant, la croissance de la résistance microbienne aux antibiotiques et la toxicité des antioxydants synthétiques ont conduit les chercheurs à puiser dans le monde végétal et particulièrement les plantes médicinales et culinaires en quête de molécules naturelles efficaces et dénuées de tout effet adverse.

**III.4.1. L'activité antioxydante****III.4.1.1. Introduction**

L'utilisation des molécules antioxydantes de synthèse est actuellement remise en cause en raison des risques toxicologiques potentiels. Dorénavant, de nouvelles sources végétales d'antioxydants naturels sont recherchées. En effet, les polyphénols sont des composés naturels largement répandus dans le règne végétal qui ont une importance croissante notamment grâce à leurs effets bénéfiques sur la santé. Leur rôle d'antioxydants naturels suscite de plus en plus d'intérêt pour la prévention et le traitement du cancer, des maladies inflammatoires et cardiovasculaires, [11] ils sont également utilisés comme additifs en industrie agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique.

**III.4.1.2. Détermination de l'activité antioxydante**

Pour évaluer le pouvoir antioxydant des extraits de plantes, il y a plusieurs procédés chimiques pour ce but tels que : le piégeage du radical libre DPPH et la réduction de fer

**III.4.1.2.1. Réduction de fer par la méthode de FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power)**

La méthode de FRAP est reposée sur la réduction du  $Fe^{3+}$  présent dans le complexe

ferrocyanure de potassium en  $\text{Fe}^{2+}$ , la réaction est révélée par le transfert de la couleur jaune du fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en couleur bleu verte du fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ), l'intensité de cette coloration est mesurée par spectrophotométrie à 700 nm.

#### **III.4.1.2.2. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényle-1-picrylhydrazyl)**

##### ➤ **Révélation par CCM**

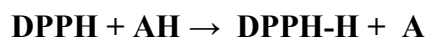
Il s'agit de déposer des spots des extraits à tester sur des plaques de gel de silice en aluminium (CCM). Après séchage des plaques CCM, elles sont giclées dans une solution méthanolique de DPPH à 2 mg/ml. Des activités anti-radicalaires apparaissent sous forme de spots de couleur jaune-blanc sur fond violet. [12]

##### ➤ **Méthode spectroscopique**

##### **Principe**

Le DPPH est un radical libre stable violet en solution, il présente une absorbance caractéristique dans un intervalle compris entre 512 et 517 nm, cette couleur disparaît rapidement lorsque le DPPH est réduit en diphényle picryl hydrazine par un composé à propriété antiradicalaire, entraînant ainsi une décoloration. L'intensité de la couleur est proportionnelle à la capacité des antioxydants présents dans le milieu à donner des protons. [13]

On peut résumer la réaction sous la forme de l'équation:



Où AH est un composé capable de donner un  $\text{H}^+$  au radical DPPH. Cette décoloration est spécifique de la capacité des extraits à piéger ces radicaux libres, loin de toutes activités enzymatiques.

Dans notre expérience, le substrat est un radical stable, lorsque on le réagisse avec une molécule antioxydante se transforme en DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazine) avec perte de son absorbance caractéristique à 517 nm. Les réactions ont lieu en milieu méthanolique à température ambiante, cela permet une bonne solubilisation de la plupart des antioxydants. Ce test est très utilisé car il est rapide, pratique et non cher. [14]

#### **III.4.2. L'activité antibactérienne**

L'utilisation des antibiotiques conduit dans la très grande majorité des cas à la sélection de populations microbiennes résistantes. Cette résistance est due à des mutations chromosomiques ou à l'acquisition de gènes de résistance portés par des éléments génétiques mobiles (plasmides, phages, transposons, intégrons). Ces résistances ont conduits à chercher

de nouveaux agents antimicrobiens possédant une efficacité plus importante que les drogues synthétiques d'une part et bien acceptés par l'organisme d'autre part (sans exercer des effets délétères sur la santé humaine). Beaucoup de groupes de recherches ont étudié l'activité antimicrobienne des extraits de plantes médicinales telles que fenouil (*Foeniculum vulgare*), menthe (*Mentha piperita*), thym (*Thymus vulgaris*), ils ont trouvé que ces extraits sont actifs non seulement contre les bactéries mais aussi contre les champignons, les levures et les virus. [15]



**Références**

- [1] H. Hamani, Thèse de Doctorat, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, université ferhat abbas – setif-1, (2015).
- [2] Keddou, M., Oltra, R., Duret-Thual C., Contrôle et suivi de la corrosion: Tests et méthodes In Normand, B., Peberé, N., Richard, C., Wery, M. Prévention et lutte contre la corrosion, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 445-482, ISBN 2-88074-543-8, (2004).
- [3] O. M. Vololonirina, Thèse de Doctorat, Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, (2011).
- [4] P.Lacombe, les applications du concept électrochimique aux remèdes contre la corrosion, introduction à l'étude de la corrosion métallique dans les industries pétrolières et chimiques, p.65 (1952).
- [5] Helie M., Matériaux métalliques - Phénomènes de corrosion, Université d'Evry – Val d'Essonne
- [6] Lionel Jaubert, Thèse de doctorat, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et Inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Univ. Lyon–France (2004).
- [7] Landolt Dieter, Corrosion et chimie de surface des métaux, Traite des matériaux - Tome 12 - Presses polytechniques et universitaires romandes, (1993).
- [8] Randles J.E., "Kinetics of rapid electrode reactions." Discuss. Faraday Soc. 1 (1947) 11
- [9] Pierangeli G., Vital G., Windell Rivera L., *J. Medic. Plants Res.* 3 (7) (2009) 511.
- [10] Akharaiyi F.C., and Boboye B., *J. Nat. Prod.* (3) (2010) 27-34.
- [11] K. Mohamed, diplôme de Doctorat en sciences Activité biochimique des extraits flavonoidiques de la plante *Ranunculu srepens*(L) : effet sur le diabète expérimental et l'hépatotoxicité induite par l'Epirubicine, Université Mentouri Constantine. (2009).
- [12] A.Cavin. Investigation phytochimique de trois plantes Indonésiennes aux propriétés antioxydante et antiradicalaire : Lausanne, 241 P, (1999).
- [13] Sanchez-Moreno C. Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. *Int. J. of Foods Sci. Tech.* 8: 121-137. (2002).
- [14] Z. Hadbaoui, Thèse de Doctorat, Evaluation de l'activité antioxydante des fractions lipidiques, protéiques et phénoliques de sorgho et de mil locaux. Université de Kasdi Merbah

Ouargla-Algérie, (2012).

[15] M. Boudjouref, Thèse de Magister, Etude de l'activité antioxydante et antimicrobienne d'extraits d'*Artemisia campestris* L, Université de Ferhat Abbas, Sétif, (2011).

# Chapitre IV

## Chapitre IV

## IV.A. Préparation des échantillons pour l'activité anti-corrosion et paramètres des essais gravimétriques et électrochimiques

### IV.A.1. Préparation des échantillons

#### IV.A.1.1. Electrolyte

- **Solution corrosif**

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

- **Préparation de l'extrait de plante**

Les parties aériennes du *Malva sylvestris* (fleurs, racines, tiges et feuilles). Ont été séchées à l'ombre. Puis ils ont subi une macération à l'eau pendant 48 heures. La solution obtenue était concentrée au rotavapeur, jusqu'à l'obtention d'un produits sous forme de gel. La révélation de certaines familles chimiques présentes dans l'extrait aqueux du *Malva sylvestris* a été réalisée grâce aux tests de détection chimique.

L'extraction et les tests de présences des différentes familles de principes actifs sont décrits en détail dans le travail de Touami Ouafa. [1]

**Tableau IV.A.1.** Les résultats des tests de présence de l'EAMS

Principes actifs	Résultats
Tanins	Positif
Alcaloïdes	Négatif
Saponosides	Négatif

- **Préparation des solutions de travail**

Nous avons un litre d'une solution mère dont la concentration en extrait est 5000 ppm, à partir de cette solution nous avons préparé les solutions filles dont les concentrations sont : 400, 500, 600, 700, 800 ppm.

Concernant la solution mère nous avons dissout 5g de l'extrait aqueux dans un litre d'eau distillée. Pour les solutions filles, nous avons préparé pour chaque essai 50 ml de chaque solution fille en prenant respectivement : 4, 5, 6, 7, et 8 ml de la solution mère, en les mettant dans une fiole jaugée de 50ml et complétant jusqu'au jauge par une solution d'acide chlorhydrique 1 fois molaire.

### IV.A.1.2. Electrode de travail

#### IV.A.1.2.1. Composition chimique

L'acier utilisé dans le cadre de cette étude est un acier au carbone, dénommé API 5 L X60, largement employée dans de nombreux secteurs industriels tel que l'industrie pétrolière et pétrochimique pour la fabrication des tubes d'échangeur, dont la composition est détaillée dans le tableau suivant :

**Tableau IV.A.2.** Composition chimique de l'acier API5 L X60

Elément	Carbone	Manganèse	Phosphore	Soufre	Fe
%	0,29	1,35	0,030	0,030	balance

#### IV.A.1.2.2. Préparation

Les échantillons d'acier au carbone ont été coupé en forme cubes de 1cm de dimension, par la suite un des cubes a été soudé à un fil conducteur puis recouvert dans une résine thermodurcissable, dans un moule en plastique, ainsi on obtient l'électrode de travail des essais électrochimiques.

La préparation de l'état de surface de l'électrode de travail comporte une abrasion mécanique à l'aide de papier abrasif de granulation (120, 320, 600, 800, 1200, 2000) suivie d'un lavage à l'eau distillée. Jusqu'au l'obtention d'une surface miroir et l'électrode est prête.

### IV.A.2. Paramètre des essais gravimétrique et électrochimiques

#### IV.A.2.1. Essais gravimétriques

##### IV.A.2.1.1. Matériel nécessaire

Les essais de perte de masse sont d'une mise en œuvre simple, l'appareillage nécessaire pour effectuer ces mesures de perte de masse comporte :

- Une balance analytique (à précision de quatre chiffres après la virgule).
- Un bain-marie pour ajuster la température des solutions.

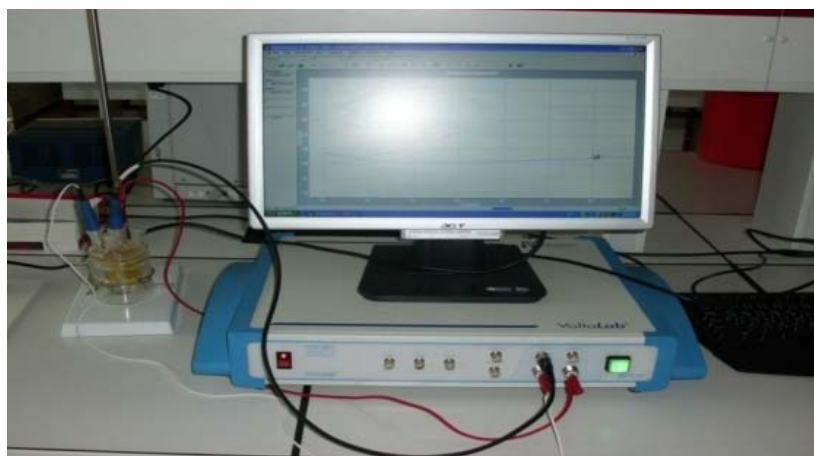
#### IV.A.2.1.2. Procédure expérimentale

Après avoir préparé les cubes d'acier pour les mesures de la masse initiale (polissage, rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'acétone, séchage, détermination du surface des échantillons), on procède à la pesée soit M1; ensuite à la préparation des solutions électrolytiques avec les différentes concentrations des inhibiteurs. Les cubes sont ensuite immergés en position inclinée dans les béchers dont chaque un contient 50 ml d'une des solutions filles, Les béchers sont ainsi introduits dans le bain-marie pendant 7 heures, finalement après le rinçage avec de l'eau et séchage, on procède à la pesée des cubes, soit M2. Ce protocole est effectuée dans différentes température : 20, 30, 40, 50 C°

#### IV.A.2.2. Essais électrochimiques

Les essais du potentiel libre, le tracé des courbes de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), ont été effectués par un potentiostat PGZ 301 (Radiometer Analytical) piloté par le logiciel « Voltmaster 4 » (figure IV.A.1).

Ce montage est à trois électrodes : L'acier comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire (CE) et l'électrode d'Ag/AgCl comme référence.



**Figure IV.A.1.** Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

##### IV.A.2.2.1. Les courbes de polarisations

Avant le tracé de chaque courbe de polarisation, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel libre de corrosion ( $E_{corr}$ ) pendant 30 min, temps estimé suffisant pour atteindre l'état stationnaire. [2, 3, 4]

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique et se tracent alors à partir de sens cathodique  $-0.25$  V vers le sens anodique  $+0.25$  V par rapport au potentiel de corrosion avec une vitesse de balayage de  $0.5$  mV/S. [5,6]

#### IV.A.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le tracé des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion  $E_{corr}$  à différentes concentrations de l'*EAMS* afin d'inhiber l'acier API5 L X60 dans le milieu acide, permet d'accéder aux paramètres cinétiques essentiels caractérisant le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion et le mode d'action de l'extrait inhibiteur, qui sont la capacité de double couche électrique ( $C_d$ ) et la résistance de transfert de charges ( $R_{tc}$ ) à partir de laquelle on calcule le taux d'inhibition et l'efficacité inhibitrice.

Les conditions opératoires utilisées pour cette technique sont :

- ✓ Gamme de fréquence :  $100$  mHz à  $100$  KHz.
- ✓ Gamme de température :  $20$  °C.
- ✓ Amplitude :  $10$  Hz.

## IV.B. Protocoles expérimentales pour l'activité antioxydante et antibactérienne de l'*EAMS*

### IV.B.1. L'activité Antioxydante

#### IV.B.1.1. Réduction de fer par la méthode de FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) [7]

On prend 0.5ml de chaque échantillon des extraits à différentes concentrations, puis chacun est mélangé avec 1.25 ml d'une solution tampon de phosphate à 0.2 M (pH =6,6) et 1,25 ml d'une solution de ferricyanure de potassium  $K_3Fe(CN)_6$  à 1%. Le tout est incubé à 50° C pendant 20 min, puis refroidi à température ambiante. 2,5 ml d'acide trichloracétique à 10 % sont ajoutés pour bloquer la réaction, après ça les tubes sont centrifugés à 3000 pendant 10 min. 1,25 ml du surnageant sont additionnés à 1,25 ml d'eau distillée et 250 µl d'une solution de chlorure de fer  $[FeCl_3(H_2O)_6]$  à 0,1 %. La lecture des absorbances se fait à 700 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV contre un blanc précédemment préparer de la même façon sauf qu'on a remplacé l'extrait par de l'eau distillée.

#### IV.B.1.2. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényle-1-picrylhydrazyl)

##### ➤ Méthode spectroscopique

##### Protocole expérimentale

L'activité antioxydante in vitro a été évaluée par la mesure du pouvoir de piégeage du radical DPPH (1,1- Diphenyl-2-picrylhydrazyl) selon la méthode décrite par Burits et Bucar, [8] où 100 µl de solutions des extraits testée à différentes concentrations sont mélangées avec 1.95 ml d'une solution méthanolique de DPPH (0.037mg/ml) dans un tube à essai sec et stérile. Le mélange est fortement agité pendant 30 secondes à l'aide d'un vortex. Après une période d'incubation de 30 min à température ambiante et à l'abri de la lumière, les absorbances sont mesurées à 517 nm contre un blanc qui contient 100 µl de méthanol et 3 ml de solution DPPH.

##### Méthode de calcul :

Le pourcentage d'inhibition du DPPH (EI%) est calculé par la formule suivante: [9]

$$EI\% = (A \text{ blanc} - A \text{ échantillon}) / A \text{ blanc}$$



Avec :

**A blanc:** Absorbance du blanc

**A échantillon:** Absorbance de l'échantillon.

## **IV.B.2. Détermination de l'activité antibactérienne**

### **Principe**

Les diamètres des zones d'inhibitions (DZI) ont été déterminés in vitro sur trois bactéries, selon la méthode de diffusion en milieu solide et la méthode des puits de diffusion, telle que décrite dans la littérature. [10]

Les souches utilisées pour apercevoir l'activité antibactérienne d'extrait du *Malva sylvestris*, font partie de trois genres de microorganismes.

### **IV.B.2.1. Conservation des souches**

Les souches ont été conservées à 5°C dans des tubes stériles contenant 10 ml de milieu de culture incliné (bouillon nutritive).

### **IV.B.2.2. Les milieux de culture**

Selon les méthodes utilisées dans l'essai et selon les souches, nous avons utilisé les milieux suivants:

- Le bouillon nutritif pour l'isolement et l'entretien des souches bactériennes.
- La gélose Mueller Hinton pour l'étude de la sensibilité des bactéries à l'extrait du *Malva sylvestris*

### **IV.B.2.3. Préparation de précultures (Enrichissement et Préparation de la suspension bactérienne)**

Les souches microbiennes à tester ont été cultivées dans des boîtes de pétrie contenant de la Bouillon nutritif (25 g de BN dans un litre d'eau distillée stérile. Après 18h d'incubation à 37°C, des suspensions microbiennes ont été préparées pour chaque microorganisme de la manière suivante : un enrichissement de 500 µl de bactéries contenues dans le BN et 5 ml d'eau physiologique stérile pendant 18-24 heures révèle une turbidité élevée de ces bactéries.

#### IV.B.2.4. Ensemencement test antibactérien

##### ➤ Méthode des puits des diffusions

Pour réaliser ce test on utilise le milieu Mueller-Hinton agar pour la culture des différentes souches bactériennes examinées, le milieu est coulé dans les boîtes de pétrie (épaisseur de la couche 5 mm) stérilisé préalablement à l'aide d'un bec bunsen, les boîtes sont séchées à température ambiante pendant 15 mn. A l'aide d'un écouvillon stérile, la bactérie soumise à l'étude est ensemencé sous forme de stries serrées. Dans le cas de l'ensemencement de plusieurs boîtes de pétri, il faut recharger l'écouvillon à chaque fois. Inonder la surface de la gélose avec 1 ml de la suspension bactérienne et laisser reposer 15 mn à température ambiante, puis éliminer l'excès de la suspension bactérienne. C'est la méthode d'écouvillonnage plus inondation. L'ensemencement peut être réalisé par écouvillonnage seulement.

A la surface des boîtes inoculées on provoque 3 puits de 8 mm et chacun est imprégné par 15 µl d'extraits étudié (10 mg/ml) à l'aide d'une pipette pasteur stérile. Laisser à température ambiante pendant 30-120 min pour la pré-diffusion et incubé dans l'étuve pendant 24 heures à 37° C. Tous les essais ont été effectués en triplicata. [11]

##### ➤ Méthode de diffusion sur milieu gélose

Pour cette méthode c'est le même principe que la première, juste la différence est en revanche les puits, on met des disques de papier filtre stériles Whatmann de 6 millimètres de diamètre qui seront imprégnés par l'extrait.

##### ✚ Remarque :

La paillasse de travail ainsi que les mains du manipulateur doivent être nettoyées préalablement à l'alcool. Quant aux manipulations elles sont effectuées autour de la flamme du bec bunsen.

#### La lecture

L'activité antimicrobienne a été déterminée sur trois souches bactériennes, selon la méthode de diffusion de disque et de puits. L'apparition d'une zone claire autour des puits (à l'intérieur duquel aucune croissance bactérienne n'est observée) et autour des disques indique l'action antibactérienne de l'extrait de la plante vis-à-vis un microorganisme testé sauf les deux autres souches qui manifestent une résistance élevée pour l'extrait (il n'y a pas aucune inhibition du développement de la bactérie).

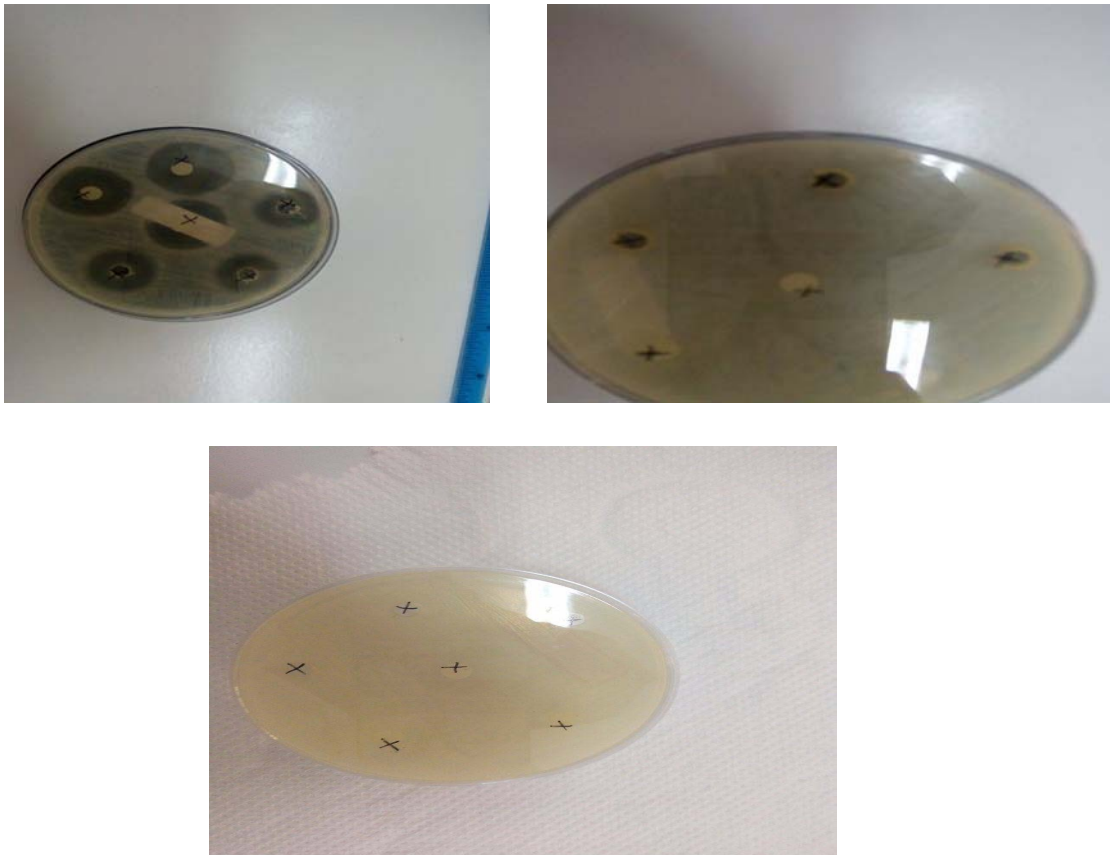


Figure IV.B.1. Photographie de souches bactériennes préparées

## IV.C. Résultats et discussion

### IV.C.1. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait aqueux de la plante *Malva sylvestris*

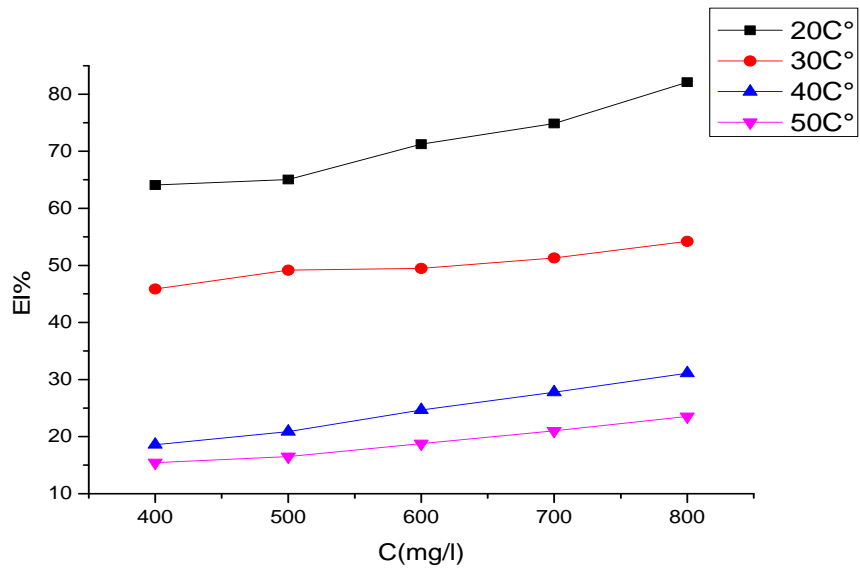
#### IV.C.1.1. Etude gravimétrique

Les mesures de perte en masse sont une première approche de la caractérisation de l'inhibition de la corrosion des échantillons de l'acier API 5 L X60 par l'extrait aqueux de la plante *Malva sylvestris* (EAMS) en milieu acide chlorhydrique (1M HCl), elles sont déterminées après sept (7 h) d'immersion à différentes concentrations et températures, donc on a étudié à la fois l'effet de la concentration de l'extrait et l'effet de la température.

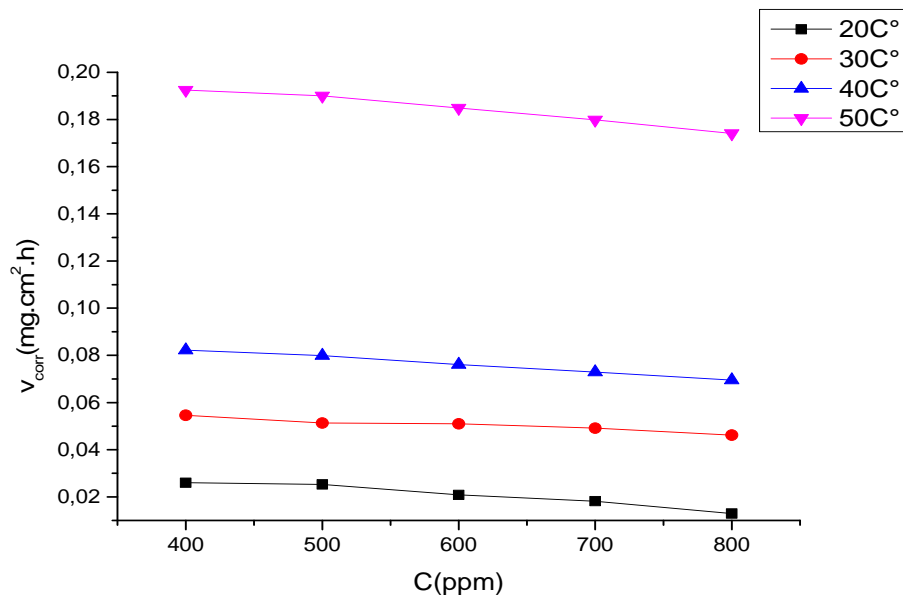
L'évolution des vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrices en l'absence et en présence d'inhibiteur de corrosion, à différentes concentrations et températures est illustrée dans le tableau IV.C.1.

**Tableau IV.C.1.** Influence de la concentration d'*EAMS* sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20–50) °C

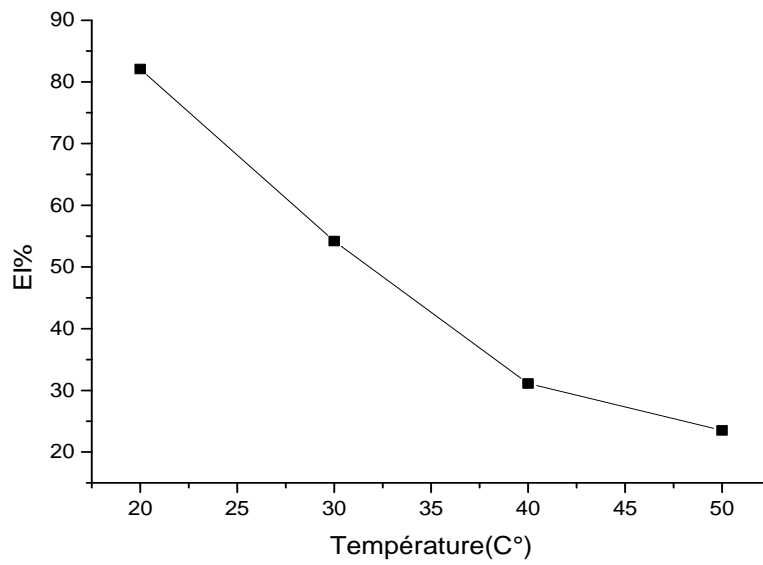
20					30			
C(ppm)	$\Delta m/S$	Vcorr (mg/cm <sup>2</sup> .h)	$\Theta$	EI(%)	$\Delta m/S$	Vcorr (mg/cm <sup>2</sup> .h)	$\Theta$	EI(%)
0	0.5068	0.0724			0.7063	0.1009		
400	0.1820	0.0260	0.6408	64.08	0.3823	0.0546	0.4587	45.87
500	0.1771	0.0253	0.6505	65.05	0.3591	0.0513	0.4916	49.16
600	0.1459	0.0208	0.7123	71.23	0.3569	0.0510	0.4947	49.47
700	0.1274	0.0182	0.7486	74.86	0.3439	0.0491	0.5131	51.31
800	0.0907	<b>0.0129</b>	<b>0.8210</b>	<b>82.10</b>	0.3235	<b>0.0462</b>	<b>0.5420</b>	<b>54.20</b>
40					50			
C(ppm)	$\Delta m/S$	Vcorr (mg/cm <sup>2</sup> .h)	$\Theta$	EI(%)	$\Delta m/S$	Vcorr (mg/cm <sup>2</sup> .h)	$\Theta$	EI(%)
0	0.707	0.1010			1.5932	0.2276		
400	0.5755	0.0822	0.1860	18.58	1.3474	0.1924	0.1543	15.43
500	0.5594	0.0799	0.2087	20.87	1.3303	0.1900	0.1650	16.5
600	0.5326	0.0761	0.2466	24.66	1.2943	0.1849	0.1876	18.76
700	0.5106	0.0729	0.2778	27.78	1.2586	0.1798	0.21	21.00
800	0.4870	<b>0.0696</b>	<b>0.3112</b>	<b>31.12</b>	1.2185	<b>0.1741</b>	<b>0.2352</b>	<b>23.52</b>



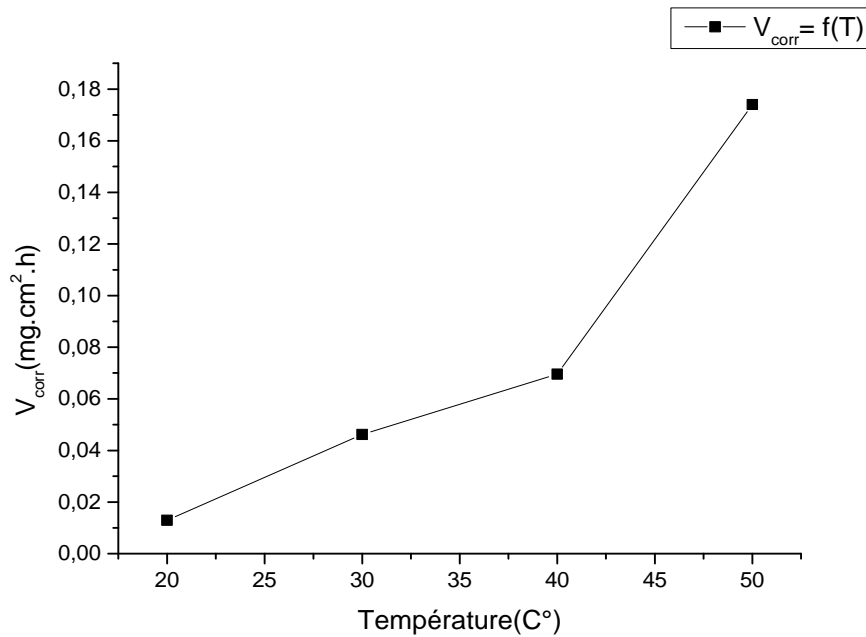
**Figure IV.C.1.** Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration dans la solution HCl 1 M à différentes températures



**Figure IV.C.2.** Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration dans la solution HCl 1 M à différentes températures



**Figure IV.C.3.** Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température



**Figure IV.C. 4.** Evolution de vitesses de corrosion en fonction de la température

D'après l'analyse des résultats illustrés dans le tableau IV.C.1. Et les figures (IV.C.1.)

(IV.C.2.) (IV.C.3.) et (IV.C.4.) nous montre que :

\_ L'extrait possède d'excellente propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier API 5 LX60 en milieu HCl 1 M.

\_ La vitesse de corrosion diminue progressivement en fonction de concentration d'(EAMS), Cette diminution est probablement due à la formation d'un film passif à la surface de l'échantillon qui protège le matériau contre l'effet agressif de l'électrolyte. [12]

\_ Le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration d'(EAMS), jusqu'à une valeur de concentration optimale dite critique qui est 800 mg/ml. La valeur maximale de l'efficacité inhibitrice du (EAMS) a été évaluée respectivement pour les températures 20C°, 30C°, 40C°, 50C°

\_ l'augmentation de la température provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et la diminution du taux de recouvrement de la surface métallique qui conduit à la diminution de l'efficacité inhibitrice, ce qui suggère que la température modifie l'interaction métal inhibiteur. [13]

Les mesures de perte de masse sont la première étape de l'étude de l'efficacité inhibitrice d'un produit puisqu'elle nous donne une première indication sur la fiabilité de l'inhibiteur dans la solution électrolytique. Cependant, des mesures électrochimiques s'avèrent nécessaires, afin de mieux illustrer le mécanisme de l'inhibition et définir ainsi les différents paramètres de corrosion. [14]

#### IV .C.1.2. Isotherme d'adsorption

##### IV.C.1.2.1 Classification d'isotherme d'adsorption

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide, dans notre cas c'est la fixation des molécules inhibitrices d'(EAMS) sur l'acier. Cela se fait selon divers processus, selon les valeurs des énergies des liaisons adsorbant/adsorbat on distingue la chimisorption et la physisorption et pour connaître le type d'adsorption, on doit tester plusieurs modèles d'isothermes. Plusieurs auteurs utilisent les isothermes de **Langmuir**, **Temkin** et **Freundlich**. [15]

**Langmuir** :  $C/\theta = 1/K + C$  ..... (IV.C.1)

**Temkin** :  $\theta = \frac{1}{\alpha} \log KC$  ..... (IV.C.2)

**Freundlich** :  $\log \theta = \log K + \alpha \log C$  ..... (IV.C.3)

D'où :

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

Ces isothermes ont l'avantage de permettre le calcul direct des paramètres thermodynamiques mises en jeu au cours du phénomène d'adsorption :

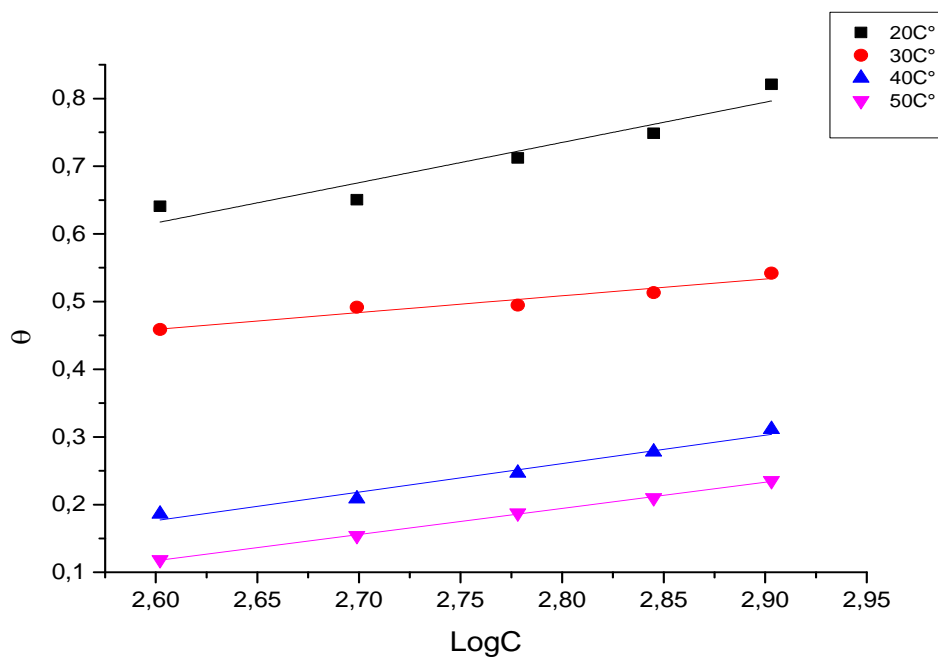
$K_{ads}$  : la constante d'équilibre du processus d'adsorption est reliée à l'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G_{ads}$ ) par la relation : [16]

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln (C_{solvant} \cdot K_{ads}) \dots \dots \dots (IV.C.4)$$

$R$  : est la constante des gaz parfaits =  $8.314 \text{ J K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

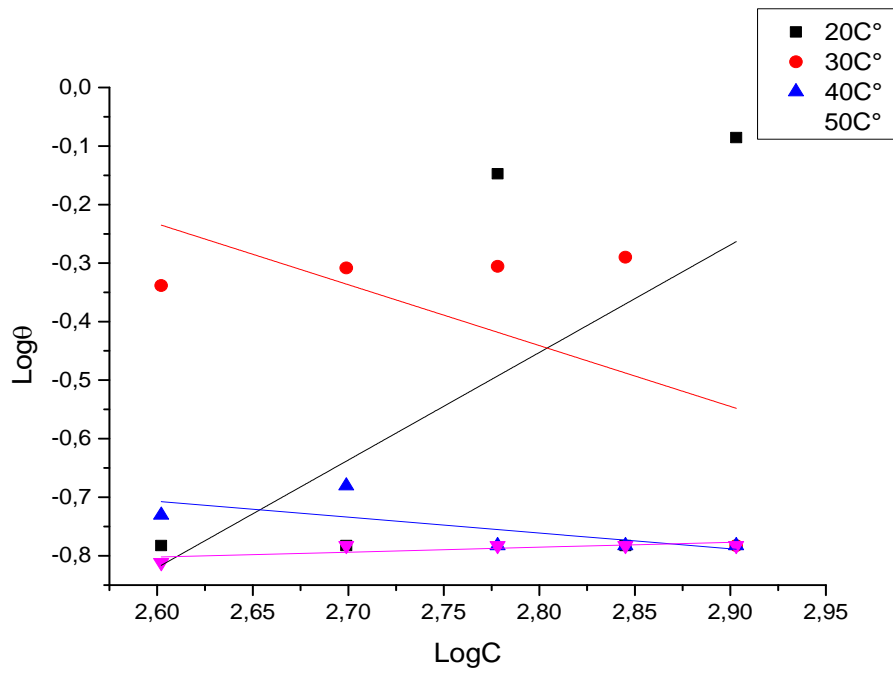
$T$  : est la température en kelvin

$C_{solvant}$  : est la concentration de l'eau dans la solution en ppm ou (mg/l) =  $10^6$  [17]

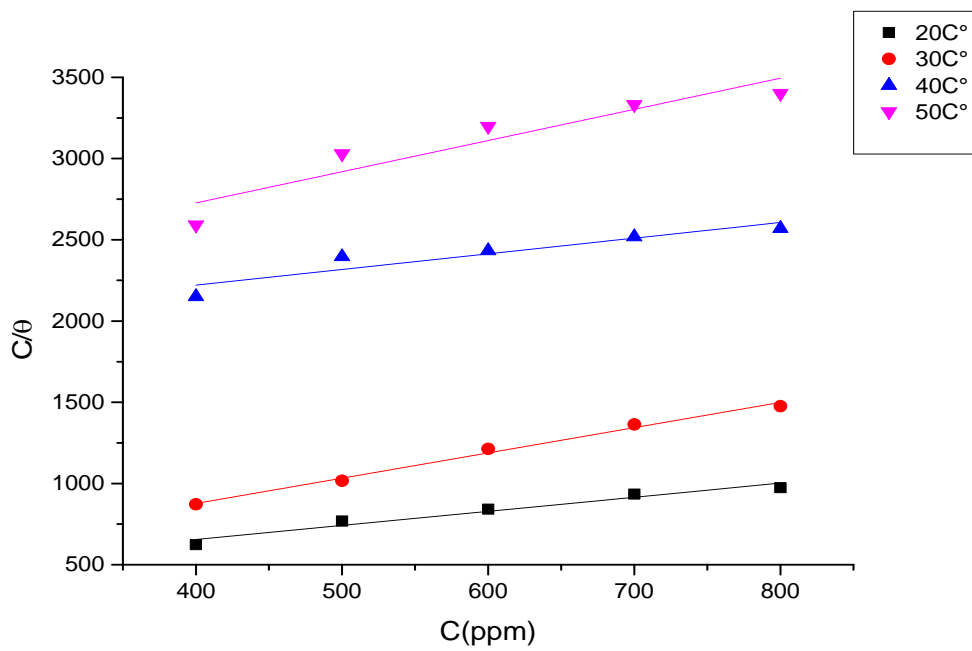


**Figure IV.C.5.** L'isotherme d'adsorption de Temkin d'EAMS sur la surface de l'acier API 5 LX60 dans la solution HCl 1M à différentes températures





**Figure IV.C.6.** L'isotherme d'adsorption de Freundlich d'EAMS sur la surface de l'acier API 5 LX60 dans la solution HCl 1M à différentes températures



**Figure IV.C.7.** L'isotherme d'adsorption de Langmuir d'EAMS sur la surface de l'acier API 5 LX60 dans la solution HCl 1M à différentes températures

La figure (IV.C.7) représente la variation de  $C/\Theta$  en fonction de  $C$  dans le domaine de toutes les concentrations étudiées. Cette variation est linéaire avec une pente voisine de l'unité, ce qui indique que l'*EAMS* s'adsorbe sur la surface de l'acier selon le modèle de Langmuir.

**Tableau. IV.C.2.** Coefficient de corrélation

Modèle d'isothermes	Coefficient de corrélation			
	20C°	30C°	40C°	50C°
Langmuir	0.94857	0.98989	0.83772	0.84677
Temkin	0.87732	0.91319	0.96852	0.99869
Freundlich	0.14347	0.12115	0.32477	0.45348

Le coefficient de corrélation est un paramètre utilisé pour savoir qu'elle est l'isotherme appropriée, après le tracé des différentes isothermes à différentes températures, et d'après les valeurs du tableau (IV.C.2.), on remarque que le  $R^2$  pour l'isotherme de Langmuir est le plus proche à l'unité par rapport aux autres modèles, ce qui indique que l'extrait de la plante s'adsorbe sur la surface des échantillons selon le modèle de Langmuir au domaine de tous les concentrations et températures étudiées.

#### IV.C.1.2.2. Mécanisme d'adsorption d'*EAMS*

Le tableau IV.C.3. Présents les paramètres thermodynamiques  $K_{ads}$  et  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  relatifs à l'adsorption (*EAMS*) sur la surface de l'acier, dans le quelle les valeurs de  $K_{ads}$  sont tirées directement à partir de tracé de l'isotherme de Langmuir, et  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  sont calculés par l'équation (IV.C.4) sur laquelle on doit juger le mécanisme d'adsorption.

**Tableau IV.C.3.** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'*EAMS* sur la surface de l'acier API 5 L X60 à différentes températures

Température (C°)	R <sup>2</sup>	K <sub>ads</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	ΔG° <sub>ads</sub> (KJ.mol <sup>-1</sup> )
20C°	0.94857	0.00324	-19.69
30C°	0.98989	0.00391	-20.84
40C°	0.83772	0.00054	-16.37
50C°	0.84677	0.00051	-16.74

Plusieurs chercheurs proposent que pour les valeurs de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) voisines à -20 KJ/mol ou moins négatives, cette énergie correspond aux interactions électrostatiques entre les molécules et le métal chargé, que le type d'adsorption est physique (physisorption). En revanche, lorsque ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) sont proches de -40 KJ/mol ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique en formant des liaisons covalentes, c'est (la chimisorption). [18,19] Dans notre cas la valeur de ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) calculée est de l'ordre de 19 Ce qui montre que l'adsorption de (*EAMS*) sur la surface de l'acier est de type physique.

\_ Les valeurs négatives de l'enthalpie libre d'adsorption prouvent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique

\_ La valeur de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  calculée montre que l'adsorption de l'inhibiteur est proche de la limite physisorption, les résultats obtenus du pouvoir inhibiteur qui affaiblit avec l'augmentation de T confirment ce résultat, et nous permettent de classer notre inhibiteur comme physisorbé.

L'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) peut être calculée en utilisant l'équation de **Van't Hoff**

$$\frac{d \ln k_{ads}}{dt} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT^2} \dots \dots \dots (IV.C.5)$$

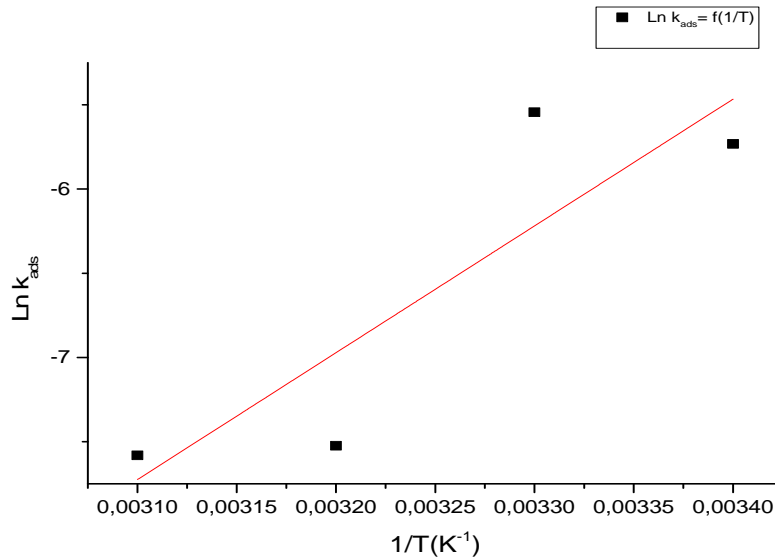
Par intégration, l'équation devient comme suit :

$$\ln k_{ads} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + A \dots \dots \dots (IV.C.6)$$

A= Constante d'intégration

La figure IV.C.8. présente la variation de  $\ln K_{ads}$  en fonction de l'inverse de la température

( $1/T$ ) est une droite avec une pente  $\left( - \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R} \right)$



**Figure IV.C.8.** Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température

L'entropie standard d'adsorption  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  est calculée à partir de la relation de Gibbs Helmholtz :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \dots\dots\dots (IV.C.7)$$

Alors:  $\Delta S^{\circ}_{ads} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads} - \Delta G^{\circ}_{ads}}{T} \dots\dots\dots (IV.C.8)$

Les valeurs des énergies d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) et des entropies ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) sont regroupées dans le tableau- IV.C.4

**Tableau IV.C.4.** Paramètre thermodynamique relatifs à l'adsorption de l'*EAMS* sur la surface de l'acier API 5 L X60 dans la solution de 1M HCl

Température (C°)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
20	-19.69		-146.36
30	-20.84	-62.574	-137.73
40	-16.37		-147.62
50	-16.74		-141.90

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Tandis qu'un processus exothermique d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$ ) peut impliquer la physisorption et /ou chimisorption, un processus endothermique d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$ ) est attribué à la chimisorption. [20]

Dans notre cas, la valeur calculée de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  est égale -62.574 kJ mol<sup>-1</sup> montre que l'extrait est physisorbé sur la surface de l'acier API 5 LX60 avec un caractère exothermique.

Les valeurs négatives de  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  en présence de l'*EAMS*, traduisant une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal / espèces adsorbées. [21]

#### IV.C.1.2.3. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier API 5 L X60 dans la solution HCl 1M

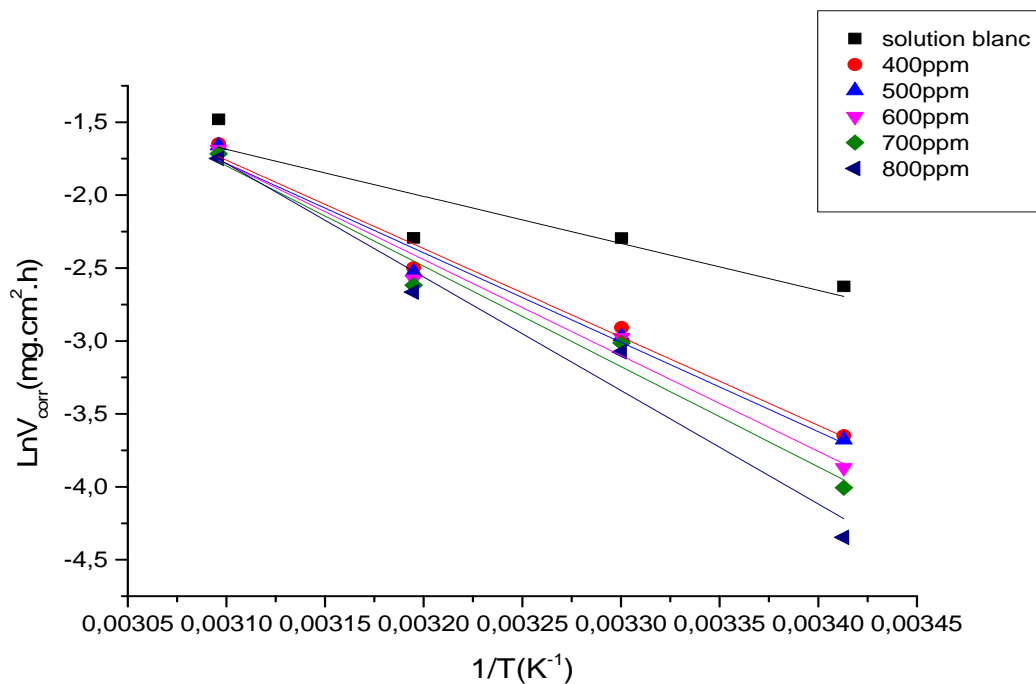
De nombreux auteurs [22, 23] utilisant l'équation d'**Arrhenius** pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion (**lnV<sub>corr</sub>**) est une fonction linéaire de l'inverse de la température (1/T) :

$$\ln V_{corr} = - \Delta E / RT + \ln A \dots \dots \dots (IV. C. 9)$$

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

La figure-IV.C.9 représente le tracé en coordonnées d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier API 5 LX60 dans 1M HCl en l'absence et en présence d'EAMS.

Les valeurs des énergies d'activation apparentes obtenues à partir de la pente des droites pour les différentes concentrations d'EAMS et à différentes températures sont regroupées dans le tableau IV.C. 5 Ci-dessus



**Figure IV.C.9.** Variation de la vitesse de corrosion ( $\ln V_{\text{corr}}$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ )

**Tableau IV.C. 5.** Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier dans la solution acide en absence et en présence de L'*EAMS* à différentes températures

<b>Paramètres d'activation</b>			
<b><i>C</i> (ppm)</b>	<b><i>E<sub>a</sub></i> (KJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta H_a</math> (KJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta S_a</math> (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b>
<b>0</b>	26.79	25.51	-180.40
<b>400</b>	50.38	47.83	-111.93
<b>500</b>	50.97	48.42	-110.28
<b>600</b>	54.64	52.08	-98.94
<b>700</b>	57.19	54.63	-91.16
<b>800</b>	64.68	62.13	-67.79

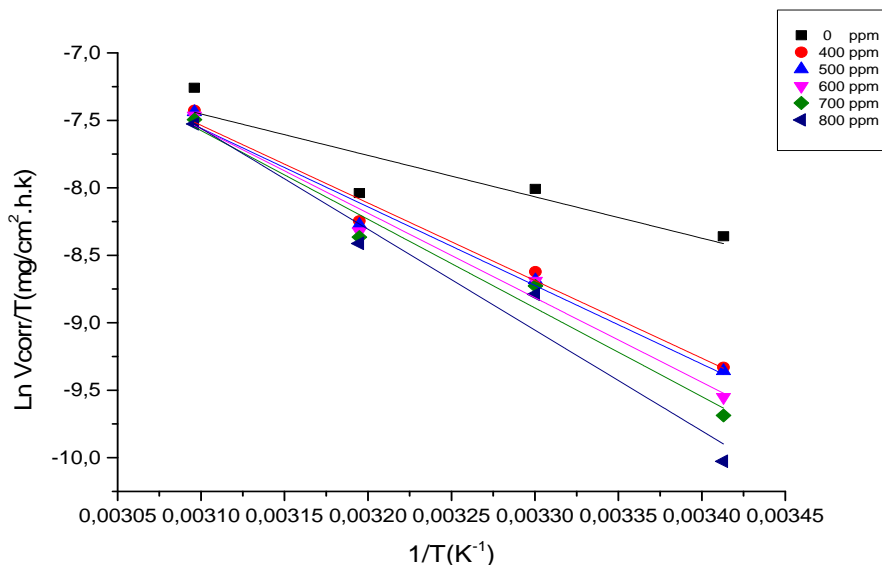
A partir des résultats classés dans le tableau- IV.C.5, on observe un accroissement de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration, et après la comparaison entre les  $E_a$  en absence et en présence de l'*EAMS*, on peut voir la corrélation de l'efficacité inhibitrice de l'*EAMS* avec la température. Ce comportement est ramené comme étant spécifique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal. [24-26] Ce qui confirme les résultats obtenus antérieurement.

Pour le calcul de l'enthalpie d'activation  $\Delta H_a^\circ$  et l'entropie d'activation  $\Delta S_a^\circ$ , on utilise l'équation suivante: [24,27]

$$\ln V_{\text{corr}}/T = [\ln R / N_a h + \Delta S_a^\circ / R] - \Delta H_a^\circ / RT \dots\dots\dots (\text{IV.C.10})$$

$N_a$  : nombre d'Avogadro =  $6,023 \cdot 10^{23}$  atomes mol<sup>-1</sup>.

$h$  : constante de Planck =  $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.K<sup>-1</sup>.



**Figure IV.C.10.** Tracé d'Arrhenius de  $\ln V_{\text{corr}}/T$  en fonction de  $T$  en absence et en présence de l'*EAMS*

La figure IV.C.10. Présente le tracé de  $\ln V_{\text{corr}}/T = f(1/T)$  qui est une ligne droite d'une pente de  $\Delta H^{\circ}_a/R$  et une ordonnée à l'origine égale à  $[\ln R / N_{\text{ah}} + \Delta S^{\circ}_a/R]$ , dont on peut tirer directement les valeurs  $\Delta H^{\circ}_a$  et  $\Delta S^{\circ}_a$ . Les valeurs des enthalpies  $\Delta H^{\circ}_a$  et des entropies  $\Delta S^{\circ}_a$  sont données dans le tableau IV.C.5. Les signes positifs des enthalpies ( $\Delta H^{\circ}_a$ ) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier A 516 GR-70. Les valeurs de ( $\Delta S^{\circ}_a$ ) sont négatives en présence de l'*EAMS*, traduisant une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal / espèces adsorbées. [21]

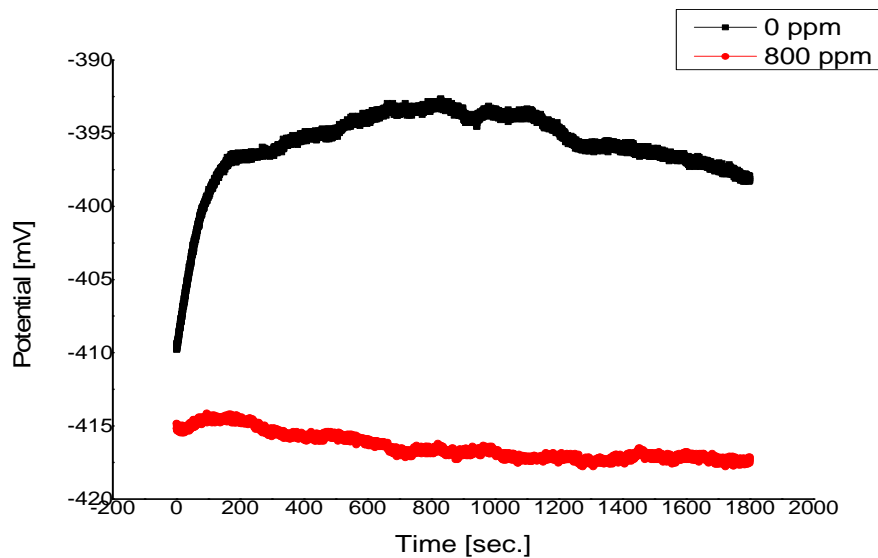
### IV.C.1.3. Etude électrochimiques

La détermination de l'efficacité inhibitrice par gravimétrie, n'accède pas l'approche des mécanismes réactionnels de corrosion mis en jeu, c'est pour cette raison qu'on utilise d'autre technique qui permettent d'étudier la base même du phénomène de corrosion. Ce sont les méthodes électrochimiques (Courbes potentiel-temps, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique).

#### IV.C.1.3.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Avant le tracé de chaque courbe de polarisation, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel libre de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) pendant 30 min d'immersion dans la solution avec et sans l'ajout de l'*EAMS*, temps estimé suffisant pour atteindre l'état stationnaire. [28]





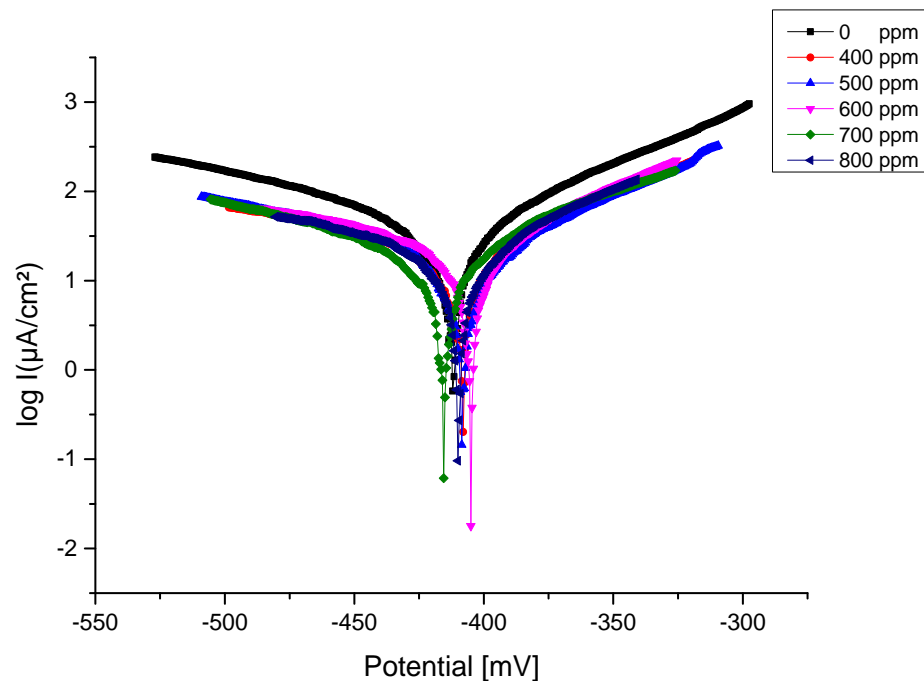
**Figure IV.C.11.** Evolution du potentiel d'abandon de l'acier API 5 LX60 dans un milieu HCl 1M

L'évolution du potentiel libre de corrosion de l'acier après 30 min d'immersion, est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité de la dégradation. Il apparaît clairement du graphe que le potentiel augmente au cours du temps jusqu'à atteindre des valeurs qui fluctuent autour de  $E_0 = -397$  mV, (il devient de plus en plus cathodique), c'est le cas d'une réaction de passivation menant par exemple à la formation sur la surface du métal d'un produit de corrosion insoluble, adhérent, épais et par conséquent d'une couche protectrice. Avec l'ajout de l'*EAMS*, le potentiel de corrosion de l'acier API 5 LX60 dans la solution 1M de HCl devient encore plus cathodique suite à une formation d'un film inhibiteur à la surface de l'acier.

#### IV.C.1.3.2. Courbes de polarisations

Les courbes intensité-potential sont obtenues en mode potentiodynamique et se tracent alors à partir de sens cathodique  $-0.25$ V vers le sens anodique  $+0.25$ V par rapport au potentiel de corrosion avec une vitesse de balayage de  $1$  mV/S. [29,30]

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier API 5 LX60 en milieu 1M HCl, en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'*EAMS* à la température ambiante sont reportées sur la figure. IV.C.12



**Figure IV.C.12.** Courbes de polarisation de l'acier API 5 LX60 dans la solution à 1 M HCl à Différentes concentrations de l'EAMS à 20°C

L'analyse de ces courbes montre que :

Les courbes de polarisation potentiodynamique à différentes concentration de l'EAMS sont formées de deux branches : l'une anodique qui ressemble à la cinétique de dissolution de l'acier, et l'autre cathodique qui correspond à la réduction du cation hydrogène. Ces courbes possédant approximativement la même allure avec un petit décalage vers des valeurs plus nobles du potentiel, qui est provoqué par l'ajout de concentrations de l'EAMS.

**Tableau IV.C.6.** Paramètres électrochimiques de l'acier API 5 LX60 dans HCl 1M sans et avec l'ajout de l'*EAMS* a différentes concentrations

C (ppm)	$-E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(mA/cm^2)$	$\beta_a(mV/dec)$	$-\beta_c(mV/dec)$	$\Theta$	EI(%)
0	411.5	41.5425	88.0	146.4	–	–
400	407.8	18.8287	81.3	150.4	0.5468	54.68
500	408.2	18.0909	84.0	147.4	0.5645	56.45
600	405.3	17.7580	70.3	138.5	0.5725	57.25
700	415.3	14.7844	83.5	116.2	0.6441	64.41
800	409.8	14.4556	67.6	125	0.6520	65.20

Le tableau IV.C.6 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisations précédemment obtenues, à savoir la densité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et l'efficacité inhibitrices de corrosion EI (%).

D'après les résultats présents dans le tableau nous pouvons conclure que :

\_ L'action de l'*EAMS* se traduit par une diminution des courants de corrosion. Ce résultat montre que l'addition de l'*EAMS* réduit la dissolution anodique du l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions  $H^+$ . [31]

\_ La diminution de la densité du courant de corrosion est due de l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait. [32]

\_ Le potentiel de corrosion varie avec la concentration de l'extrait, confirmant le caractère mixte de l'*EAMS*. [33,34]

\_ Au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente, la vitesse de corrosion diminue par conséquent l'efficacité inhibitrice augmente. Cela signifie que la surface active de l'électrode de travail se réduit probablement par la formation d'un film protecteur. [34]

\_ L'étude par le tracé des courbes de polarisations confirme l'effet inhibiteur de l'*EAMS* sur l'acier, mais malheureusement il n'est pas en bonne concordance avec les résultats obtenus par gravimétrie à cause du temps.

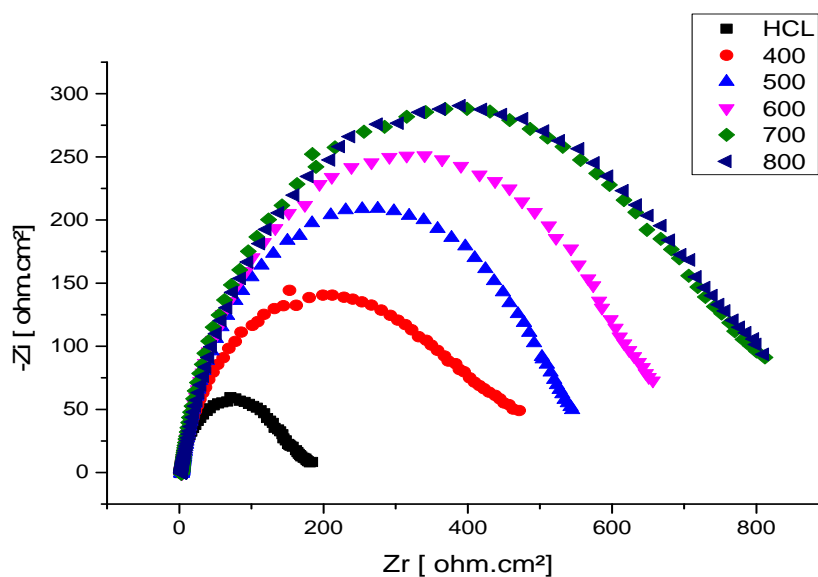
Cette technique reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition de la corrosion).

L'utilisation de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique devient alors indispensable.

#### IV.C.1.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist de l'acier API 5 LX60 immergé dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations de l'*EAMS* à 20°C sont présentés dans la figure IV.C.13. Les spectres d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale [35,36], habituellement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode de travail qui peut résulter de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [37,38]

Ces diagrammes sont caractérisés chacun par une seule constante de temps (boucle capacitive) déformée, lorsque la concentration de l'extrait augmente, la taille de la boucle croît.



**Figure IV.C.13.** Impédance électrochimique de l'acier API 5 LX60 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'*EAMS* (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20°C

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation suivante :

$$EI\% = [R_{t_{inh}} - R_{t_{corr}} / R_{t_{inh}}] \cdot 100 \dots\dots\dots (IV.C.11)$$

Ou ( $R_{t_{inh}}$ ) et ( $R_{t_{corr}}$ ) sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier API 5 LX60 après immersion sans et avec l'ajout de l'inhibiteur.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de l'inhibiteur obtenus par S.I.E sont réunies dans le tableau IV.C.7

**Tableau IV.C.7.** Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier API 5 LX60 pour différentes concentrations de l'*EAMS*

C (ppm)	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$\Theta$	EI(%)
0	171.7	292.7	—	—
400	469.1	135.7	0.6340	63.40
500	546.7	130.4	0.6859	68.59
600	663.8	119.8	0.7413	74.13
700	812.8	109.6	0.7887	78.87
800	821.9	108.4	0.7911	79.11

Après l'analyse de ces résultats on peut conclure :

\_ Les valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) et de l'efficacité inhibitrice EI(%) augmentent avec l'accroissement de concentration de l'*EAMS* jusqu'à atteint une valeur maximale de ( $R_{tc}$ ) de l'ordre de 821.9 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) qui correspond à une efficacité optimale de l'ordre de 79.11% à une concentration de 800 ppm. Ceci peut être expliqué par la protection du film formé à la surface de l'acier et l'action de l'extrait sur cette surface induisant ainsi une augmentation des valeurs de  $R_{tc}$ . [39]

\_ Les valeurs de la capacité de la double couche  $C_{dl}$  contrairement à les valeurs de  $R_{tc}$  diminuent avec le développement de la concentration. Cette réduction est associée à l'adsorption des molécules de l'extrait à la surface de l'acier. Ce résultat montre l'effet inhibiteur important de l'*EAMS*. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt augmente et plus la capacité de double couche diminue selon l'expression de la capacité présentée dans le modèle d'Helmholtz : [40]

$$C_{dl} = \epsilon_0 \epsilon s / e \dots\dots\dots (IV.C.12)$$

$\epsilon_0 \epsilon$  est la permittivité du milieu et du vide respectivement

S : est la surface active de l'échantillon

e : est l'épaisseur du film formé à la surface de l'acier.

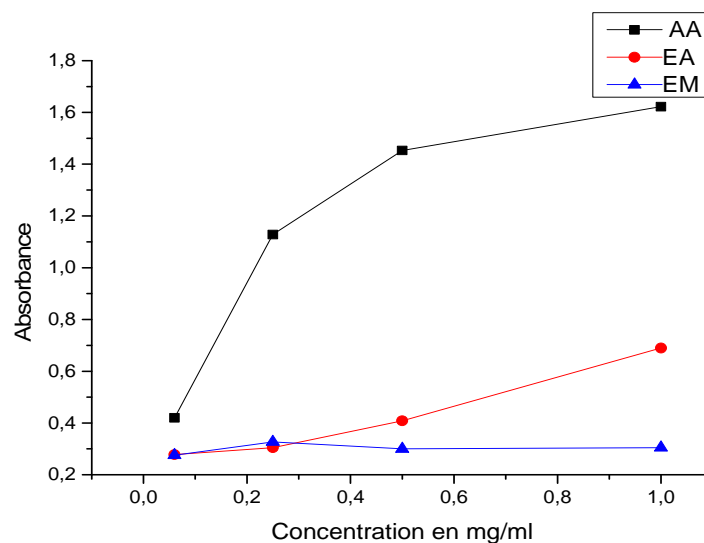
\_ Les résultats de l'impédance électrochimique sont comparables aux celles obtenues par mesure de perte de masse

Malheureusement, le temps ne permet pas d'étudier les autres températures.

#### IV.C.2. L'activité Antioxydante

##### ➤ Réduction de fer par la méthode de FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power)

L'évaluation de l'activité antioxydante par réduction du fer est une méthode très utilisée pour distinguer les phases qui interprètent plus d'activités antioxydantes, les pouvoirs réducteurs des solutions des deux extraits sont mesurés à 700 nm. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure IV.C.14.

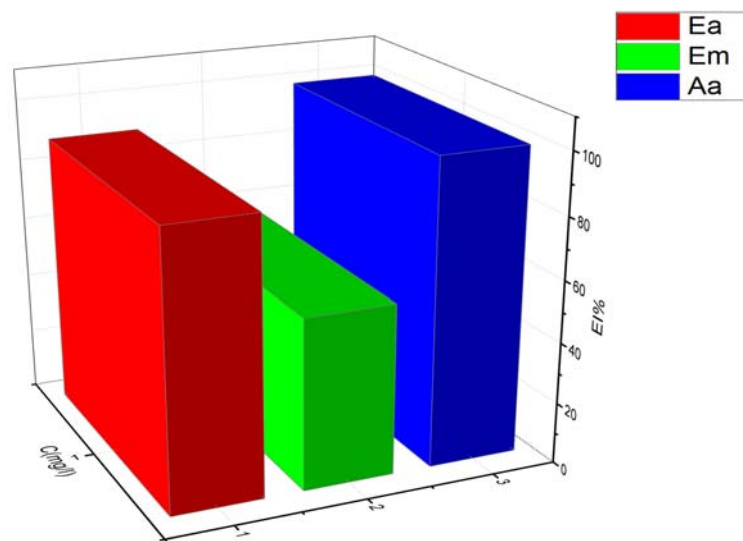


**Figure IV.C.14.** Pouvoir réducteur des extraits et de l'acide ascorbique

La réduction du fer FRAP a indiqué que l'extrait méthanolique a montré une moyenne activité antioxydante de l'ordre de 55% à la concentration 1mg/ml. D'autre part, le test de FRAP a révélé que l'extrait aqueux a un pouvoir réducteur plus élevé que celui de l'extrait méthanolique, il est de l'ordre de 89% mais il est relativement faible que celui de l'acide ascorbique.

➤ **DPPH**

La figure ci-dessous montre les résultats de mesure de pourcentage d'inhibition du radical DPPH en fonction de concentration des composés testés. Ils montrent que le pourcentage d'inhibition du radical libre augmente avec l'augmentation de la concentration soit pour l'extrait aqueux ou pour l'extrait méthanolique. On observe que le pourcentage d'inhibition de l'extrait aqueux est plus élevé et significatif à celui de l'extrait méthanolique pour toutes les concentrations testés.



**Figure IV.C.15.** Histogramme représentatif du pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH

**Références**

- [1] O. Touami. Thèse de Master, Etude des propriétés phyto thérapeutiques de la plante Médicinale *Malva Sylvestris*. Université de Larbi Tébessi-Tebessa, (2016).
- [2] M. Abdali, N.P. Ahmed, R.A. Khosroshahi. J. Solid State Elect. (2010).
- [3] A.A. Nazeer, A.S. Fouda, E.A. Ashour. J. Mater. Environ. Sci. 2 (1) 24-38. (2011).
- [4] M.A. Amin, M.M. Ibrahim. Corros. Sci. 53 873–885. (2011).
- [5] X. Li, S. Deng, H. Fu. Corros. Sci. 53. 302-309. (2011).
- [6] S. Deng, X. Li, H. Fu. Corros. Sci. 53. 760–768. (2011).
- [7] A.Yildirim, A.Mavi et A. A. Kara. Determination of antioxidant and antimicrobial activities of *Rumex crispus* L. extracts; Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49; 411-420. (2001).
- [8] Burits M., Bucar F., *Phytotherapy Research* 14 (2000) 323-328.
- [9] Sharififar F., Moshafi M.H., Mansouri S.H., Khodashenas M., Khoshnoodi M., *Food Control* 800–805. 18 (2007).
- [10] M.M. Kechkar. Mémoire du Magister. Extraction de la silymarine et étude de son activité antimicrobienne. Université Mentouri, Constantine, (2008).
- [11] F. Belkhiri, Thèse de Magister, Activité antimicrobienne et antioxydante des extraits du *Tamus communis* L. et *Carthamus caeruleus* L. Université Farhat abbes-setif, (2009).
- [12] H. El Bakouri, Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme d'études supérieures approfondies, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique, Université Mohammed premier Faculté des sciences –Oujda-, (2000).
- [13] M. Lebrini, F. Robert, P.A. Blandinières, C. Roos, *corr. sci*, 53, 692. (2011).
- [14] L. Sail, F. Ghomari, A. Bezzar, A. Khelidj, XXIXe Rencontres Universitaires de Génie Civil. Tlemcen, (2011).
- [15] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh, *Arab J chem*, (2011).
- [16] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh., Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sidaacuta* 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, article in press (2011), doi: 10.1016/j.arabjc.2011.03.008.



- [17] L. Li, X. Zhang, J. Lei, *corros sci*, 63, 7, 82-90. (2012).
- [18] E. Kamis, F. Bellucci, R. M. Latanision, E. S. H. El-Ashry, *Corrosion*. 47, 677, (1991).
- [19] F. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 112, 886, (1965).
- [20] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corros. Sci.* 51, 1836, (2009).
- [21] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Mater. Lett.* 61, 3287, (2007).
- [22] S. Papavinasam, *Journal of science and engineering, corrosion* (January 2006), Vol 62, n°1, NACE International, Houston, TX.
- [23] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandraasbeckii* plant, *Corros. Sci.* 687-695. 53 (2011).
- [24] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khyatkashani, *mater. chem. phys*, 621-633. 131 (2012).
- [25] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh, *Arab J chem*, (2011).
- [26] A. Singh, V. K. Singh, And M. A. Quraishi, *int. j. corros.* doi/10.1155/2010/275983.
- [27] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Mater. Lett.* 61, 3287, (2007).
- [28] M. Abdali, N.P. Ahmed, R.A. Khosroshahi. *J. Solid State Elect.* (2010).
- [32] A.A. Nazeer, A.S. Fouda, E.A. Ashour. *J. Mater. Environ. Sci.* 24-38. 2 (1) (2011).
- [33] M.A. Amin, M.M. Ibrahim. *Corros. Sci.* 873–885, 53 (2011).
- [29] X. Li, S. Deng, H. Fu. *Corros. Sci.* 302-309, 53 (2011).
- [30] S. Deng, X. Li, H. Fu. *Corros. Sci.* 760–768, 53 (2011).
- [31] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, *Appl. Surf. Sci.*, 919-925, 253 (2006).
- [32] Xianghong Li, Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Corros. Sci.*, 620-634, 51 (2009).
- [33] M. H. Hussin, And M. J. Kassim, *mater. chem. phys*, 461–468. 125( 2011).
- [34] M. Bobina, A. Kellenberger, JP. Millet, C. Muntean, *Corros Sci.*, 389–395, 69 (2013).
- [35] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, *Metallic Corrosion Inhibitors*. New-York : Pergamon Press, p 196, (1998).
- [36] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corros. Sci.*, 2009, 51, (1836).
- [37] N. Soltani, M. Behpour et al, *Corros. Sci.* 52, 1351, (2010).
- [38] R. Solmaz et al, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 312, 7, (2008).
- [39] M. Bobina, A. Kellenberger, J.-P. Millet, *corros.sci.*, 69,( 2013., 389-395.
- [40] M. Benahmed, N. Djeddi, S. Akkal, H. Laouer, *Int J Ind Chem*, 7(2016), 109-120.

# **Conclusion générale**

---

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## *Conclusion générale*

L'objectif principal de ce travail été l'utilisation de l'extrait aqueux de la plante *Malva Sylvestris* comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone en un milieu acide, ainsi que l'étude du pouvoir antioxydant et antibactérienne de ce même extrait comme objectifs complémentaires.

L'analyse des résultats obtenus montre que, l'extrait possède une excellente propriété inhibitrice de corrosion de l'acier API 5 LX60 en milieu acide.

Ces résultats sont en parfaite cohérence avec la littérature puisque nous avons trouvé que:

- La vitesse de corrosion diminue progressivement en fonction de concentration de la solution en extrait.
- Le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrices augmente avec l'augmentation de la concentration d'(EAMS), jusqu'à une valeur de concentration optimale (critique) qui est dans notre cas 800 ppm.
- L'augmentation de la température provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et la diminution du taux de recouvrement de la surface métallique.
- Les paramètres thermodynamiques calculés à partir des différentes isothermes montrent que les interactions électrostatiques entre les molécules et le métal chargé, son de le type physique (physisorption) avec un caractère exothermique.

Concernant l'évaluation du pouvoir antioxydant nous avons utilisé la méthode du piégeage du radical libre DPPH et celle de la réduction du fer FRAP. Après quoi nous avons conclu que l'extrait étudié a une activité antioxydante remarquable.

Finalement pour l'activité antibactérienne nous avons trouvé qu'il a un effet envers une seule souche bactérienne parmi les trois testées.

En fin on peut dire qu'une étude antérieure est nécessaire pour évaluer d'autres activités biologiques et pour vérifier le comportement du système dans les hautes températures.