

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



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie Organique
Thème :

**Étude de l'effet de l'extrait flavonoïdique sur la corrosion de
l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1M**

Présenté Par :

SARISaloua

Devant le jury

SELLAMISaifeddine	M.A.A	Université de Tébessa	Président
HARKATI Brahim	M.C.A	Université de Tébessa	Rapporteur
SOUDANIKawther	M.A.A	Université de Tébessa	Examineur

Date de Soutenance : 27 /05/2018

الملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة نبات عطري يسمى بالجزر الذهبي ينمو في المناطق الساحلية للشرق الجزائري. قد كشف الفحص الكيميائي للمستخلص الكحولي عن وجود أربعة أطوار حسب درجة قطبيتها، تحتوي على نسب مختلفة من الفلافونات. كما أظهر طور خلاص الإثيل قدرة على إرجاع الجذر DPPH. أما بالنسبة لدراسة طور خلاص الإثيل كمتبسط لتأكل الفولاذ BG16MnCr5 في محلول حمض كلور الهيدروجين ذو تركيز 1 مولار بطرق مختلفة: فقدان الوزن، الاستقطاب و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية كانت النتائج انه عند زيادة تركيز المستخلص يؤدي إلى زيادة في التثبيط إلى غاية الوصول إلى 500ppm. كما أثبتت النتائج المتحصل عليها أن الإمتزاز المثبط على سطح الفولاذ يوافق نموذج لانغمير. النتائج الترموديناميكية تبين أن نوع الإمتزاز على سطح الفولاذ هو فيزيائي.

كلمات المفتاحية:الجزر الذهبي، المستخلص الكحولي، المجموعات الحرة، تأكل، امتزاز

Résumé

Ce travail vise à étudier une plante aromatique appelée carotte d'or qui pousse dans les régions côtières de l'Algérie. L'examen chimique de l'extrait d'alcool a révélé quatre phases selon le degré de sa polarité, qui contenait différents pourcentages de flavonoïdes. La phase d'acétate d'éthyle a également montré la capacité de réduire le radical de DPPH. L'étude d'extrait de l'acétate d'éthyle sur la corrosion de l'acier BG16MnCr5 dans une solution HCl à 1 M par trois méthodes : perte de poids, polarisation et résistance électrolytique, L'étude d'extrait d'acétate d'éthyle sur la corrosion de l'acier BG16MnCr5 dans une solution HCl à 1M montre que lorsque la concentration de l'extrait augmente, l'inhibition augmente jusqu'à 500 ppm. Les résultats obtenus par l'adsorption sur la surface de l'acier sont également en accord avec le modèle de Langmuir. Les résultats thermodynamiques montrent que le type d'adsorption sur la surface de l'acier est physique.

Mots clés : carotte d'or, extrait de plante, inhibition de la corrosion, adsorption

..

Abstract

This work aims to study an aromatic plant called golden carrot that grows in the coastal regions of Algeria. The chemical examination of the alcohol extract revealed four phases according to the degree of its polarity, which contained different percentages of flavonoids. The ethyl acetate phase also showed the ability to reduce the DPPH radical. The study of ethyl acetate extract on the corrosion of BG16MnCr5 steel in a 1M HCl solution by three methods: weight, potentiodynamic polarization measurements, electrochemical impedance. The experimental results show that the extract is a good corrosion inhibitor (500 ppm). The result obtained by the adsorption on the surface of the steel was found to follow the Langmuir isotherm. The thermodynamic results show that the adsorption type on the surface of the steel is physisorption.

Keywords: golden carrot, plant extract, adsorption. Corrosion inhibition,

Dédicace

✚ A ma mère et mon père,

Qu'ils sachent que ce travail est en partie le fruit de leur soutien.

Leur fierté à mon égard, aujourd'hui, est pour moi la meilleure des Récompenses

✚ à mon mari Saber,

Qui est la personne la plus chère à mon cœur,

✚ à mes frères et mes sœurs,

Lahbassi, Labidi, Ghalla, Nadjib, Hakima, Nadia, Noredine, Sahnoune, Adel, Ahmed et Rahma

✚ A tous mes enseignants

✚ Et tous mes amis

Remerciement

Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté, la chance de poursuivre pour terminer ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de pédagogie du département de science de la matière et au laboratoire des Matériaux Organiques et Hétéro chimie de l'Université de Tébessa, sous la direction de Monsieur **HARKATI Brahim**, Maître de conférence A à l'université de Tébessa, Je tiens à le remercier particulièrement, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la direction de ma mémoire.

Je voudrais remercier les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail :

◆ Je remercie beaucoup monsieur **SELLAM Saif-Eddine** d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de mémoire.

◆ Je dois remercier madame **SOUDANI Kawthar** d'avoir accepté d'examiner ce travail, ainsi pour ses conseils et ses orientations tout au long de cette année.

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

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de laboratoire

FAWZI et **RAFIK**, dont l'aide et l'amitié m'ont été un grand soutien moral au cours de ces mois de travail.

En fin, je tiens à remercier mes amies et collègues : **yama(nafedja) Habiba, Rima Hadjer, Salima, Sara, Chamese, koka(ibtessem), aziza, Rabeb, Assema, Khaoula, Salma laaboudi, Imen, Fatemasoltani, aydda, Ahlem, Hanen, Nessma, Abdo, Jinen, Jour** pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Merci à vous tous.

SOMMAIRE

Sommaire

Sommaire

Liste des symboles.....	I
Liste des abréviations.....	II
Liste des figures.....	III
Liste des tableaux.....	VI
Introduction générale.....	1
Références bibliographique.....	3

Chapitre I Généralité et rappels bibliographique

I.1. Les principales caractéristiques du genre <i>Daucus</i>	4
I. 2. Travaux scientifiques réalisés sur le genre <i>Daucus</i>	4
I. 3. Les huiles essentielles.....	4
I.4. Travaux scientifiques réalisés sur l'espèce <i>Daucus aureus</i>	4
I.4.1. Notions de corrosion des métaux.....	5
I.4.2. Importance économique de la corrosion.....	6
I.4.3. Types de la corrosion.....	6
I.4.3.1. La corrosion chimique.....	6
I.4.3.2. La corrosion bactérienne.....	6
I.4.3.3. La corrosion électrochimique.....	6
I.4.4. Morphologie de la corrosion.....	7
I.4.4.1. Corrosion généralisé (uniforme).....	7
I.4.4.2. Corrosion localisée.....	7
I.4.4.3. Corrosion intergranulaire.....	8
I.4.4.4. Corrosion par piqûre :.....	8
I.4.4.5. Corrosion par crevasse.....	8
I.4.4.6. Fragilisation par hydrogène.....	9
I.4.5. Les facteurs de corrosion.....	9
I.4.5.1. Effet de la température.....	9
I.4.5.2. Facteurs définissant les Conditions d'emploi.....	9
I.4.5.3. Facteurs du milieu Corrosif.....	9
I.4.6. Diagramme fer-carbone.....	10
I.4.6.1. Introduction.....	10

Sommaire

I.4.6.2. Intérêt des diagrammes d'équilibre.....	10
I.4.6.3. Système binaire Fe-C.....	10
I.4.6.4. Les différentes phases du système Fer-Carbone.....	11
I.4.7. Inhibiteurs de corrosion.....	11
I.4.7.1. Historique.....	11
I.4.7.2. Définition d'un inhibiteur.....	12
I.4.7.3. Classification des inhibiteurs.....	13
I.4.7.4. Type d'adsorption.....	13
I.4.7.4.1. Adsorption physique.....	13
I.4.7.4.3. Adsorption chimique.....	13
I.4.7.4.3. Adsorption chimique.....	13
I.4.8.1. L'isotherme de Langmuir.....	14
I.4.8.2. Isotherme de Temkin.....	14
I.4.8.3. Isotherme de Freundlich.....	14
I.4.9. Thermodynamique de la corrosion électrochimique.....	15
I.4.9.1. Introduction.....	15
I.4.8. Notion de potentiel.....	16
I.4.8.1. Potentiel d'électrode.....	16
I.4.8.2. Potentiel standard.....	16
I.4.8.3. Potentiel 'équilibre 'une électrode (potentiel réversible).....	16
I.4.9. Diagramme potentiel-pH du fer.....	17
I.5. Activité antioxydants.....	18
I.5.1. Utilisation des antioxydants.....	18
I.5.2. Classification des antioxydants.....	18
I.5.3. Mécanismes antioxydants des systèmes phénoliques.....	19
I.5.3.1. Transfert d'atome d'hydrogène (HAT, hydrogenatomtransfer).....	19
I.5.3.2. Transfert mono-électronique d'électron (SET, single electron Transfer)	19
Références bibliographique.....	21
Chapitre II Techniques d'étude et conditions expérimentales	
II. Introduction.....	22
II.1. Description botanique de la plante.....	22
II.1.1. Floraison : avril-juin	23

Sommaire

II.1.2.	Classification systématique et nom vernaculaire.....	23
II.1.3.	Synonymes.....	23
II.1.4.	Répartition géographique.....	23
II.2.	Macération.....	23
II.2.1.	Filtration et évaporation sous vide.....	24
II.2.2.	Elimination de la chlorophylle.....	24
II.2.3.	Extraction et obtention des extraits désirés.....	24
II.2.4.	Extraction par l'éther éthylique.....	24
II.2.5.	Extraction par acétate d'éthyle.....	25
II.2.6.	Extraction par n-butanol.....	25
II.3.	Activités biologiques.....	26
II.3.1.	Détermination de l'activité antioxydante.....	26
II.3.1.1.	Préparation des solutions (l'extrait).....	26
II.3.1.2.	Préparation de la solution (DPPH).....	26
II.4.	Solution corrosive.....	26
II.4.1	Electrolyte.....	26
II.5.	Méthode gravimétrie.....	27
II.6.	Méthodes électrochimiques.....	28
II.6.1.	Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques	28
II.6.2.	Polissage mécanique.....	28
II.6.3.	Appareillages utilisés pour les essais électrochimiques.....	29
II.6.4.	Techniques stationnaires.....	30
II.6.4.1.	Suivi du O.C.P.....	30
II.6.4.2.	Courbes de polarisation de Tafel.....	31
II.7.	Techniques transitoires.....	31
II.7.1.1.	La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	31
II.7.1.2.	E.I.S appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion.....	31
	Références bibliographique.....	33

Chapitre III résultats et discussions

III.1.	Rendements d'extraction.....	34
III.2.	Tests in vitro de l'activité antioxydante.....	34
III.2.1.	Détermination de la concentration inhibitrice et du pouvoir	34

Sommaire

antiradicalaire	
III.2.2. Détermination d'IC50.....	35
III.3. Etude gravimétrique de l'extrait.....	35
III.3.1. Optimisation du temps d'immersion des essais de corrosion.....	36
III.3.2. Propriété de l'extrait acétate d'éthyle de la plante <i>Daucus aureus</i>	36
Desf comme inhibiteur de corrosion	
III.3.2.1. Effet de la concentration et de la température sur l'efficacité.....	36
inhibitrice	
III.3.2.2. Modèles d'isothermes d'adsorption d'EACD.....	39
III.3.2.2. Mécanisme d'adsorption l'EACD.....	42
III.3.2.3. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier....	44
BG16MnCr5 dans la solution 1M HCl	
III.3.2.4. La comparaison des énergies d'activation.....	45
III.4. Techniques électrochimiques.....	47
III.4.1. Le Potentiel de corrosion.....	48
III.4.2. Les courbes de polarisations.....	50
III.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (E.I.S).....	53
III.4.4. Effet de la température.....	56
III.5. Etude comparative de l'influence de la concentration en inhibiteur..	56
des trois méthodes d'analyse	
Références bibliographique.....	58
Conclusion Générale.....	59

Liste des Symboles

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
C	Concentration	mol/L
EI	Efficacité inhibitrice	%
θ	Taux de recouvrement	-
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/ECS
R_p	Résistance de polarisation	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
I_{corr}	Densité du courant de corrosion	mA/cm^2
β_a	Coefficients de TAFEL anodique	mV
β_c	Coefficients de TAFEL cathodique	mV
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mm/an
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
R_s	Résistance de la solution	Ω
C_{dc}	Capacité de la double couche	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
K_{ads}	Constante d'équilibre de la réaction	l/mg
ΔG^0_{ads}	Energie d'adsorption libre	KJ/mol
T	Température	K
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mol
S	Surface	cm^2
t	temps	h
Ω	Fréquence angulaire ou pulsation	$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$
E	Potentiel	V
m	masse	mg

Liste des abréviations

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
[1], [2],...	Désignation mentionnée dans la partie bibliographique
NACE	National Association of Corrosion Engineers
O,N,S,P	oxygène, azote, soufre, phosphore
L'EACD	Extrait de la phase acétate d'éthyle
HCl	Acide chlorhydrique
DPPH	(2,2-diphényle-1-picrylhydrazyl)
1.0M	Une fois molaire
°C	Dégré Celsius
K	Kelvin
EI _G	Efficacité inhibitrice obtenue par la gravimétrie
EI _p	Efficacité inhibitrice obtenue par les courbes de polarisation
EI _{imp}	Efficacité inhibitrice obtenue par l'impédance
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
ECS	Electrode au Calomel Saturé
OCP	Potentiel Circuit Ouvert
R ²	Coefficient de la corrélation
E _R	Électrode de référence
E _T	Électrode de travail
V _{cor}	La vitesse de la corrosion

Liste des Figures

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
[1.1]	Structure moléculaire des flavonoïdes extraits de <i>Daucus aureus</i>	5
[1.2]	Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal	7
[1.3]	corrosion intergranulaire	8
[1.4]	corrosion par piqure	8
[1.5]	corrosion par crevasse	9
[1.6]	fragilisation par hydrogène	9
[1.7]	Le diagramme d'équilibre métastable (Fe-Fe ₃ C).	11
[1.8]	Métal au contact d'un milieu agressif	12
[1.9]	Diagramme potentiel-pH du fer	18
[II.1]	plante <i>Daucus aureus</i> Desf	22
[II.2]	Répartition géographique de la plante <i>Daucus aureus</i>	23
[II.3]	Les étapes d'extraction des polyphénols	25
[II.4]	les solutions fille	27
[II.5]	Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.	28
[II.6]	électrode de référence au calomel saturé	29
[II.7]	Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.	29
[II.8]	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	32
[II.9]	Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist.	32
[III .1]	Variation du pourcentage d'inhibition de DPPH en fonction des concentrations	35
[III .2]	Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps	36
[III .3]	la méthode gravimétrie a déferont température	37
[III .4]	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration dans la solution à 1 M HCl à différentes températures (20-40 °C)	38

Liste des Figures

[III .5]	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration dans la solution 1M HCl à différentes température	38
[III .6]	Isotherme d'adsorption de Langmuir (a), Temkin (b) et Freundlich (c) 20 °C	39
[III .7]	Isotherme d'adsorption de Langmuir (a), Temkin (b) et Freundlich (c) 30 °C	40
[III .8]	Isotherme d'adsorption de Langmuir (a) et Temkin (b) 40 °C	40
[III .9]	Isotherme d'adsorption de Langmuir opté pour l'extraire de la phase acétate d'éthyle sur la surface de l'acier BG16MnCr5 en considérant la variation du taux de recouvrement(C/θ) en fonction de (C) tracé pour des différentes températures.	41
[III .10]	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température de l'extrait de la phase acétate d'éthyle	43
[III .11]	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température	45
[III .12]	Tracé $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de T en absence et en présence de l'extrait de la phase acétate d'éthyle	46
[III .13]	Variation de $\Delta E^{\circ a}$ et $\Delta H^{\circ a}$ en fonction de la concentration de l'extrait de la phase acétate d'éthyle	47
[III .14]	Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier au carbone immergé dans la solution en l'absence et en présence de différente concentration de l'inhibiteur.	48
[III .15]	Courbes de polarisation potentiodynamique relatives à l'acier au carbone dans HCL 1M à différentes concentration 20 °C	49
[III .16]	Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCL 1M sans et avec addition de différentes concentrations de la phase acétate d'éthyle	51
[III .17]	Evolution des paramètres cinétiques de l'acier dans la solution à 1M HCl en ajoutant l'extrait de la phase acétate d'éthyle à 20 °C : (a) : Résistance de transfert de charge (b) : Capacité de double couche	53
[III .18]	Courbes de polarisation obtenues pour différentes températures dans La solution de 1M HCl sans et avec l'ajout de 500 ppm de l'extrait de la phase acétate d'éthyle	54
[III .19]	Courbes de S.I.E obtenues pour les températures (20, 30 et 40) °C	55

Liste des Figures

	dans la solution de 1M HCl sans et avec l'ajout de 500 ppm de l'extrait de la phase acétate d'éthyle	
[III .20]	Efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques dans la solution 1M HCl et à différentes concentrations de l'extrait acétate d'éthyle et à 20 °C	56

Liste des Tableaux

Liste des tableaux

Tableaux N°	Titre	Page
[III.1]	Extraits obtenus au cours de la séparation	34
[III.2]	Résultats du piégeage de radicaux libres de l'extrait acétate d'éthyle	34
[III.3]	Composition chimique de l'acierBG16MnCr5	36
[III .4]	Influence de la concentration de l'extrait acétate d'éthyle sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20–40) °C	37
[III .5]	Coefficient de corrélation	41
[III .6]	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EACDsur la surface de l'acier à différentes températures	42
[III .7]	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EACD phase sur la surface de l'acier BG16MnCr5 dans la solution de 1M HCl	44
[III .8]	Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier BG16MnCr5 dans la solution acide en absence et en présence de Lestait de la phase acétate d'éthyle á différentes températures.	45
[III .9]	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCL 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs	50
[III .10]	Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement. Les résistances de transfert de charge et efficacité inhibitrice décrivant le comportement à la corrosion de l'acier dans 1M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de l'extrait de la phase acétate d'éthyle 20 °C.	52
[III .11]	Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 500 ppm de l'EACD	53
[III .12]	Résultats des essais d'impédance électrochimique dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 500 ppm de l'EACD	54

INTRODUCTION
GENERALE

Sommaire

Introduction générale

La corrosion est un phénomène qui menace l'environnement et par suite l'économie de tous les pays tel que l'arrêt de production, perte en pièces corrodées, accidents de travail etc....

En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit National Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes pourraient être économisées par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [1].

Cependant, Les solutions acides sont largement utilisées dans des divers procédés industriels. Les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits du pétrole et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc....) [2].

D'autre part l'utilisation des extraits de plantes, comme inhibiteurs de corrosion est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tanins.....)

Dans ce contexte, La plupart des inhibiteurs connus sont des composés organiques, en particulier les composés azotés, soufrés ou oxygénés ont montré une inhibition efficace contre la corrosion [3,4]. Néanmoins l'utilisation de ces inhibiteurs chimiques est limitée à cause de leur effet polluant. Récemment, il y avait plusieurs recherches concernant des substances naturelles utilisées comme inhibiteurs de corrosion. L'utilisation de ces composés est nécessaire pour la protection de l'environnement contre les produits chimiques nuisiblement utilisés [5-6].

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction des flavonoïdes du plant *D. aureus Desf* pour le but d'étudier l'effet inhibiteur de corrosion de l'acier au C en milieu agressif. Nous avons ensuite réalisé une étude d'activité antioxydante sur la phase d'acétate d'éthyle de l'extrait méthanolique et enfin une étude électrochimique.

Ce travail sera présenté comme suit :

Sommaire

Le premier chapitre est consacré à une étude chimique antérieure sur l'espèce *Daucus*, suivie d'une étude bibliographique et généralité sur la corrosion et l'activité biologique

Le second chapitre présente les techniques et les méthodes expérimentales utilisées pour les deux études, à savoir l'effet antioxydant et l'effet anticorrosif.

Le troisième chapitre sera consacré aux résultats obtenus et leurs discussions. Une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] Corrosion Costs And Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156 (2001).
- [2] H.Hammani, thèse de doctorat, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, **(2015)**, université de Farhat ABBAS – SETIF-1.
- [3] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee. The substituted 1, 3, 4-oxadiazoles: a new class of corrosioninhibitors of mildsteel in acidic media. Corros. Sci., 2000, 42, 127-146.
- [4] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti. New thio-compounds as corrosion inhibitor forsteelin 1 M HCl. Corros. Sci., 2006, 48, 2470-2479.
- [5] A. Y. El-Etre. Corrosion inhibition of some metals using law sonia extract. Corros.Sci., 2006, 47, 385-395.
- [6] A. Y. El-Etre. Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin. Corros. Sci., 2001, 43, 1031-1039.
- [7] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi. Pennyroyal oil from Menthapulegium as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl. Mater.Lett., 2006, 60, 2840-2843.

CHAPITRE I

*Généralités et rappels
bibliographique*

I.1. Les principales caractéristiques du genre *Daucus*

Ce genre est caractérisé par une tige solitaire dressée, ramifiée, hispide gantée en arrière. Feuilles basales pétiolées, réduites devenant sessiles vers le haut. Ombelles terminales et axillaires, peu composées; bractées nombreuses, pennées, rarement entières, généralement réfléchies; bractéoles nombreuses, dentées ou entières; ombellules fortement fleuries, fleurs centrales généralement stériles avec des pétales pourprés élargis [1].

I.2. Travaux scientifiques réalisés sur le genre *Daucus*

Le genre *Daucus* fait partie de la famille Apiaceae dont les représentants, de part leur intérêt économique et thérapeutique, ont fait l'objet de nombreuses études phytochimiques. Néanmoins, vu le nombre d'espèces non encore étudiées, ce genre constitue encore une source importante des produits naturels tel que les coumarines, les flavonoïdes et les huiles essentielles. Voici quelques exemples de molécules des principales classes de métabolites secondaires dans le genre *Daucus*[2].

I.3. Les huiles essentielles

Le genre *Daucus* est connu pour produire des huiles essentielles.

D. carota L.

L'analyse des fractions a conduit à l'identification de 69 composants. L'huile se composait principalement de phénylpropanoïdes (45,9 %) [3].

D. carota ssp *carota*

L'huile de *D. carota* ssp. *Carota* était composée principalement de monoterpènes (84.0 %) et les principales composantes se sont avérées α -pinène (41 %) et sabinène[4].

D. carota ssp *maximus*

L'huile se composait principalement des sesquiterpènes oxygénés [5].

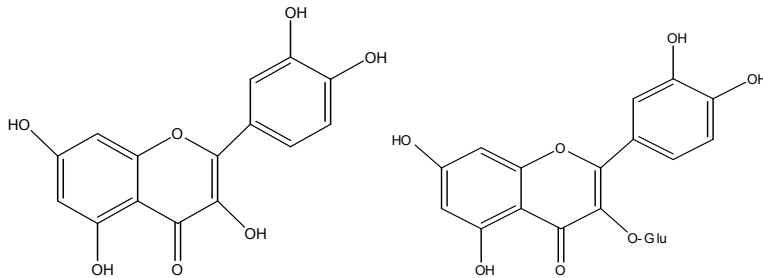
D. reboudii Coss

Vingt-quatre composés ont été identifiés correspondant à 87,2 %, cinq monoterpènes, 10 monoterpènes oxygénés, six sesquiterpéniques et trois sesquiterpènes oxygénés [6].

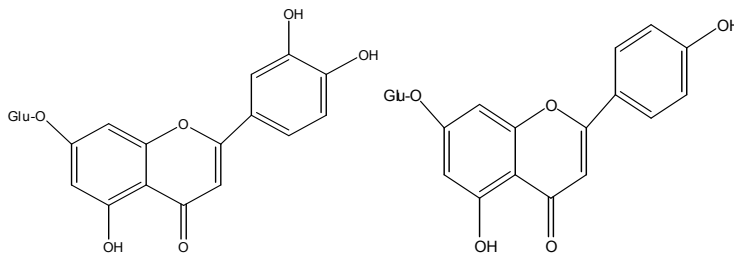
I.4. Travaux scientifiques réalisés sur l'espèce *Daucus aureus*

Les flavonoïdes sont des composés phénoliques très répandus dans ce genre. Ils sont présents dans presque tous les organes de la plante (racines, fleurs, tiges) et jouent un rôle

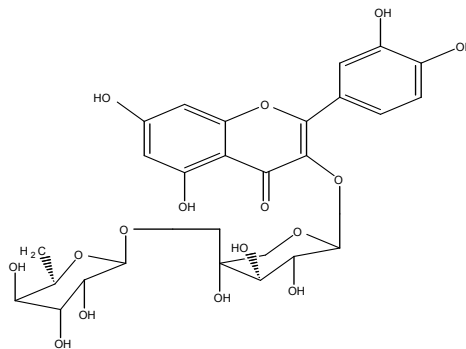
important dans le système de défense comme antioxydants. Chez l'espèce *Daucus aureus* les flavonoïdes sont surtout représentés comme flavonols [6].



Quercetin Quercetin 3-O-glucoside



Luteolin-7-O-glucoside Apigenin-7-O-Glucoside



Quercetin-3-O-rhamnoglucoside

Figure [1.1] : Structure moléculaire des flavonoïdes extrait de *Daucus aureus*

I.4.1. Notions de corrosion des métaux :

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement [7].

Selon ISO 8044 la corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement 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 [8].

I.4.2. Importance économique de la corrosion

L'objectif principal de l'étude de la corrosion est d'ordre économique. Certaines mesures bien qu'elles réduisent la corrosion coûtent plus que l'équipement protégé. Les effets directs ou indirects de la corrosion peuvent être résumés ci-après [9]:

- ✚ Arrêt de la production.
- ✚ Coût de l'entretien et du contrôle.
- ✚ Coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer.
- ✚ Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
- ✚ Contamination du produit par les produits de corrosion solubles.
- ✚ Perte du produit.
- ✚ Perte d'efficacité.
- ✚ Augmentation des coefficients de sécurité.

I.4.3. Types de la corrosion :

On peut distinguer trois types de corrosion:

I.4.3.1. La corrosion chimique

Appelée aussi « corrosion sèche » ou corrosion à haute température, elle consiste souvent en la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles par les agents atmosphériques (oxygène, humidité anhydride carbonique) où les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques [10].

I.4.3.2. La corrosion bactérienne

Appelée aussi « la corrosion biochimique », est la conséquence d'interactions qui se manifestent entre des bactéries et les matériaux sur lesquels elles se sont fixées. Les bactéries peuvent être soit à l'origine d'une corrosion primaire, soit être des facteurs aggravants pour une corrosion préexistante [11].

I.4.3.3. La corrosion électrochimique

Appelée aussi « corrosion humide », est un phénomène d'oxydoréduction qui se produit lorsque le métal est en contact avec l'électrolyte qui représente généralement le milieu agressif. A l'anode, il y a oxydation des atomes métalliques avec formation des cations

(dissolution du métal), à la cathode, il y a réduction de l'oxydant dissous dans la solution. En milieu acide la réaction cathodique est une réduction des ions hydrogènes et de l'oxygène dissous dans l'électrolyte[12].

- ✚ la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction «anodique»,
- ✚ la réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction «cathodique».

I.4.4. Morphologie de la corrosion :

Les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles: la corrosion uniforme et la corrosion localisée.

I.4.4.1. Corrosion généralisée (uniforme)

La corrosion généralisée ou uniforme c'est la forme de corrosion la plus simple, toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon.

I.4.4.2. Corrosion localisée

La corrosion est dite localisée lorsqu'elle se concentre en des points discrets d'une surface métallique passivée. La surface d'un même métal présente alors deux états possibles: un état actif et un état passif. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement.

Les matériaux à l'état passif peuvent alors être sujets à des attaques de corrosion localisée.

Cette corrosion localisée n'affecte en général qu'une très faible part de la surface du matériau, le reste demeurant à l'état passif, c'est-à-dire pratiquement pas attaqué [13].

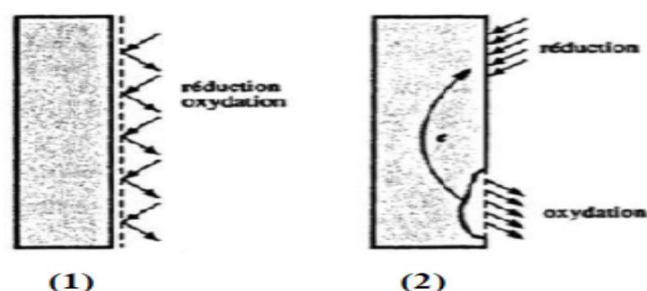


Figure [1.2] : Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal

I.4.4.3. Corrosion intergranulaire

Corrosion située aux joints de grains d'un matériau cristallin ou à leur voisinage immédiat.

Est une attaque sélective aux joints de grains alors que le reste du matériau n'est pas attaqué l'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques.

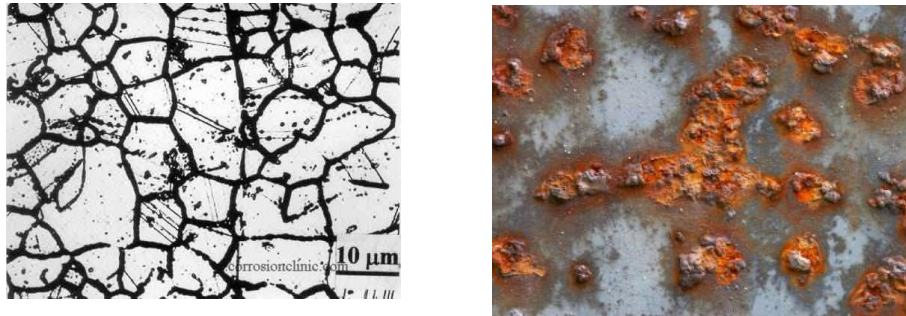


Figure [1.3] :corrosion intergranulaire

I.4.4.4. Corrosion par piquêre :

Se traduit par l'apparition de cavités progressant dans le matériau à partir de la surface. C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dit « passivables » (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acierinoxydable, acier dans le béton, etc.)



Figure [1.4] :corrosion par piquêre

I.4.4.5. Corrosion par crevasse

Est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution électrolytique stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets.

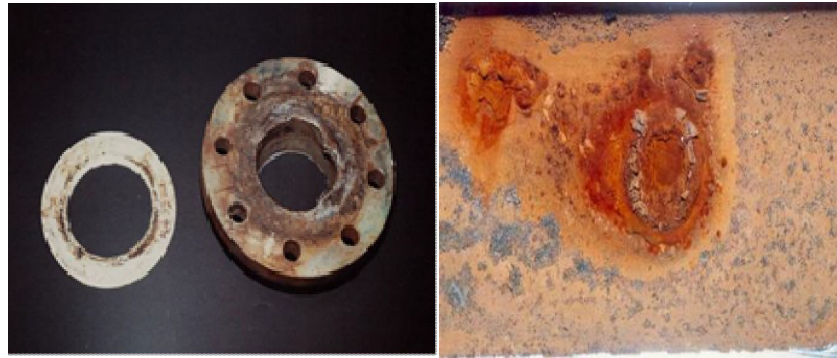


Figure [1.5] :corrosion par crevasse

I.4.4.6. Fragilisation par hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique génère de très fortes pressions à l'intérieur du métal pouvant aboutir à une rupture différée.



Figure [1.6] :fragilisation par hydrogène

I.4.5. Les facteurs de corrosion [12]

I.4.5.1.Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère la vitesse de la corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux.

I.4.5.2.Facteurs définissant les Conditions d'emploi

- Etat de surface
- Emploi d'inhibiteur

I.4.5.3. Facteurs du milieu Corrosif

- Concentration du réactif
- PH du milieu

I.4.6.Diagramme fer-carbone

I.4.6.1. Introduction :

Depuis longtemps, l'acier joue un rôle très important dans la vie quotidienne des hommes. Il est utilisé dans plusieurs domaines. Il est à l'origine de toutes les révolutions scientifiques et industrielles. Donc la connaissance de la structure et du comportement des aciers au cours de leur utilisation reste impérative. Jusqu'à présent, les métaux et leurs alliages, notamment les métaux ferreux, demeurent les matériaux les plus employés dans le domaine industriel et domestique. Cependant, ces matériaux présentent l'inconvénient d'une dégradation de leurs propriétés de mise en œuvre au fil du temps et le premier responsable de cette dégradation est le phénomène de corrosion.

I.4.6.2. Intérêt des diagrammes d'équilibre

Les diagrammes d'équilibre (de phases) sont des représentations graphiques ayant comme ordonnées la température et comme abscisses la composition chimique. On distingue trois types de diagrammes : diagrammes de phase binaires, ternaire et quaternaires. Le diagramme d'équilibre Fer-carbone est très utile pour comprendre les aciers, les fontes et les traitements thermiques. Il est limité à droite par la cémentite Fe_3C (6.67%C) et fait apparaître les deux grandes familles de métaux ferreux : les aciers (entre 0.008%C et 2%C) et les fontes (de 2%C à 6.67%C).

I.4.6.3. Système binaire Fe-C

Le diagramme Fe-C traduit la composition des alliages ferreux dont la concentration varie du fer pur (0 % C) à la cémentite (6.67 % C).

Le carbone dans ces alliages ferreux peut se trouver sous trois formes différentes :

- Solution solide d'insertion dans le fer (fer α et fer β),
- Combinaison chimique (cémentite Fe_3C),
- Etat libre (carbone cristallisé « graphite »).

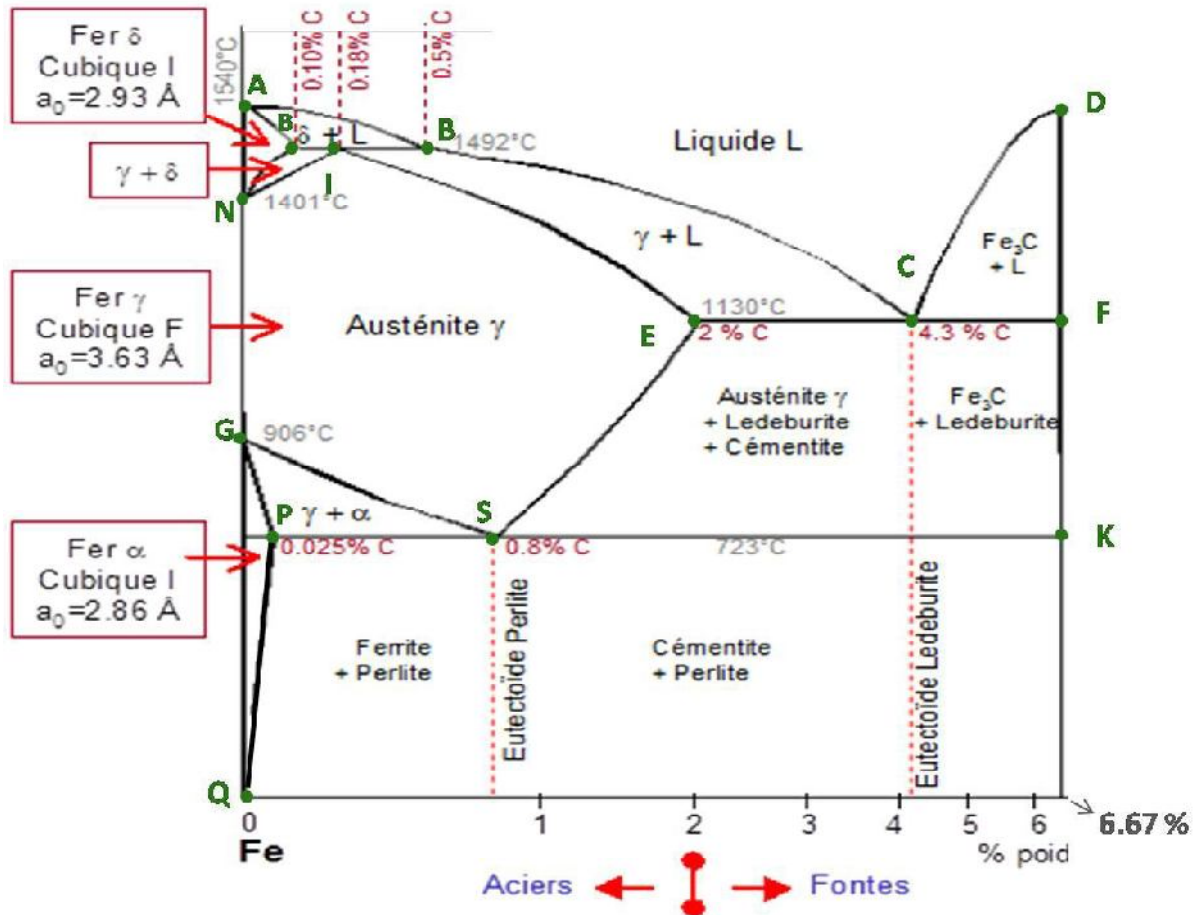


Figure [1.7] : Le diagramme d'équilibre métastable (Fe-Fe₃C).

I.4.6.4. Les différentes phases du système Fer-Carbone

La ferrite α

Solution solide d'insertion de carbone dans le Fer α, à structure cubique centrée

La ferrite δ

Solution d'insertion de quelques atomes de carbone dans le fer δ. Sa structure est cubique centrée CC. Il se forme à la marge 1394-1538 °C et renferme 0,11% de carbone.

I.4.7. Inhibiteurs de corrosion

I.4.7.1. Historique

Tous les matériaux, subissent des agressions quotidiennes et variées, les rendent vulnérables face à la corrosion. Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part.

Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur

ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [14], De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitaient, entre autre, de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole et des pétroliers. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [15].

I.4.7.2. Définition d'un inhibiteur

Le mot « inhiber » est dérivé du latin inhiber qui signifie arrêter, retenir. Le mot « inhibition » est employé en chimie et en corrosion depuis 1907 [16].

Un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration[17].

La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu [18]



(a)

(b)

(a) sans inhibiteur de corrosion

(b) avec inhibiteur de corrosion

Figure [1.8] : Métal au contact d'un milieu agressif

I.4.7.3. Classification des inhibiteurs

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice, ces substances se distinguent:•

selon leur composition chimique:

- inhibiteurs organiques;
- inhibiteurs inorganiques (minéraux);

• selon leur mode d'action:

- inhibiteurs d'adsorption;
- inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation);

• selon la nature électrochimique du processus:

- inhibiteurs anodiques;
- inhibiteurs cathodiques;
- inhibiteurs mixtes [18], [19].

I.4.7.4. Type d'adsorption

Il existe deux types de liaisons entre l'espèce adsorbée et la surface métallique: liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimisorption.

I.4.7.4.1. Adsorption physique

On distingue ici trois types des liaisons :

- Les liaisons de Van der Waals (toujours présentes)
- Les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur)
- les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres) [20].

I.4.7.4.3. Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal mol⁻¹ contre quelques Kcal mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [21.22]

I.4.8. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption explique la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution. Généralement trois modèles d'isothermes sont les plus utilisés, ils s'agit de l'isotherme de Langmuir, de Temkin et celle de Frumkin.

I.4.8.1. L'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule entité chimique. De plus, le modèle suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption à la surface recouverte θ et que la fraction non recouverte $(1 - \theta)$ réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur [23].

$$\text{Langmuir : } \frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \dots \dots \dots \text{ (I. 1)}$$

Le taux de recouvrement θ peut être déterminé par :

$$\theta = \frac{1 - V_{corr}}{(V_{corr})_0} \dots \dots \dots \text{ (I. 2)}$$

$$\text{Ou } \theta = \frac{1 - I_{corr}}{(I_{corr})_0} \dots \dots \dots \text{ (I. 3)}$$

I.4.8.2. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte que l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme [24].

$$\text{Temkin : } \theta = \frac{1}{\alpha} \log K_{ads} C_{inh} \dots \dots \dots \text{ (I. 4)}$$

I.4.8.3. Isotherme de Freundlich

Frumkin a développé un modèle qui a été utilisé pour de nombreux systèmes et qui est le plus approprié pour un tensioactif non ionique. Il a supposé que la surface, s'occupée par une molécule de surfactant adsorbée à l'interface dépend de la pression de surface.

$$\text{Freundlich : } \log \theta = \log K_{ads} + \alpha \log C_{inh} \dots \dots \dots \text{ (I. 5)}$$

D'où :

C_{inh} : est la concentration de l'inhibiteur.

θ : est le taux de recouvrement.

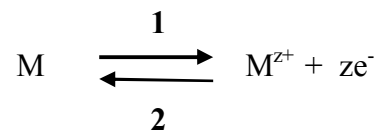
K_{ads} : est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

α : est le paramètre d'interaction des molécules adsorbées.

I.4.9. Thermodynamique de la corrosion électrochimique

I.4.9.1. Introduction

La corrosion électrochimique est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.



Où z est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

Puisqu'il y a un échange d'électrons, l'énergie électrique nécessaire à la réaction peut s'écrire :

$$W_E = zFE \dots \dots \dots \text{(I.6)}$$

Où z est la valence du métal ou le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction, F est le nombre de Faraday (égal à 96500 C.mol^{-1}) et E , aussi appelé potentiel réversible de la réaction d'électrode, représente la différence de potentiel entre le métal M et la solution contenant les ions M^{z+} . D'autre part, en appliquant la relation exprimant la variation d'enthalpie libre de la réaction, on a, d'après [Helie] :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]} \dots \dots \dots \text{(I.7)}$$

Où ΔG_r : est la variation d'enthalpie libre chimique produite par la réaction de dissolution

ΔG_r^0 : est l'enthalpie libre chimique standard de réaction à la température considérée

$[M]$: est l'activité des atomes métalliques dans le métal (égale par définition à 1)

$[M^{z+}]$: la concentration en ions métalliques dans la solution

L'enthalpie libre de la réaction électrochimique égale à la somme de l'enthalpie libre de réaction chimique et de l'énergie électrique est nulle. L'égalité des relations donne alors :

$$zFE = \Delta G_r^0 + RT \ln [M^{z+}] \dots \dots \dots \text{(I.8)}$$

Soit

$$E = \frac{\Delta G_r^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \dots \dots \dots \text{(I.9)}$$

I.4.8. Notion de potentiel**I.4.8.1. Potentiel d'électrode**

La question qui se pose est la suivante : dans quelles conditions thermodynamiques un métal donné peut-il se corroder?

La réponse à cette question nécessite l'étude des équilibres chimiques et électrochimiques pour pouvoir comprendre et qualifier les phénomènes de corrosion :

I.4.8.2. Potentiel standard

Électrique avec la première par l'intermédiaire de la solution, et que l'on désigne sous le nom d'électrode de référence.

L'électrode de référence arbitrairement choisie est l'électrode standard à l'hydrogène. Elle est constituée d'un métal inerte (platine) plongé dans une solution d'acide normale à 25° C dans laquelle on effectue un barbotage d'hydrogène sous une pression d'une atmosphère.

I.4.8.3. Potentiel 'équilibre 'une électrode (potentiel réversible)

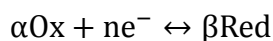
Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) est le potentiel que prend un métal ou une électrode par rapport à la solution de l'un de ses sels. Appelé aussi potentiel réversibles (E_{rev}).

Le potentiel d'équilibre d'un métal plongé dans un milieu aqueux contenant ses ions métalliques est donné par la loi de Nernst au système redox considéré.

Le potentiel d'équilibre d'une électrode peut être calculé par l'équation de Nernst basée sur la thermodynamique électrochimique des réactions de corrosion.

- **Loi de Nernst :**

Considérons maintenant un système dans lequel une réaction d'oxydoréduction se déroule au voisinage d'une électrode. La réaction redox est symbolisée par l'équilibre suivante :



Le potentiel d'équilibre E_{eq} d'une électrode est donné par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}^{\alpha}}{a_{\text{Red}}^{\beta}} \right)$$

E_{eq} : potentiel d'équilibre ou réversible relatif au couple Ox/Red en (V),

E° : potentiel standard associé en (V),

R : constante des gaz parfait (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T : température absolue (K),

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)

n : la valence (nombre d'électrons échangés)

a_{ox} et a_{red} : activités chimique des espèces oxydante et réductrice (pour une espèce ionique :

$a = []$, pour un gaz : $a = p_i$, pour un solide : $a = 1$).

En général, l'équation de Nernst est écrite sous sa forme numérique suivante :

Pour des espèces ioniques et pour T = 298.15K, R = 8.314 J.mol⁻¹ K⁻¹ et ln = 2.3 log :

$$E_{rev} = E^0 + \frac{0.058}{n} \ln \left(\frac{[Ox]_{Ox}^{VOx}}{[Red]_{Red}^{VRed}} \right) \dots \dots \dots (I.10)$$

I.4.9. Diagramme potentiel-pH du fer

Le diagramme potentiel-pH de Pourbaix montre les régions où le fer est soluble sous forme d'ions Fe²⁺ et Fe³⁺ et les régions où le métal est stable sous forme de phase solide tel que le métal pur ou protégé par ses oxydes. Ce diagramme représente, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de Nernst. Ainsi, ils permettent de distinguer les domaines où il y a [25]:

- ✚ Domaine de corrosion : où l'espèce stable est une forme dissoute du métal,
- ✚ Domaine de passivation : où l'espèce stable est un oxyde ou hydroxyde de ce métal,
- ✚ Domaine d'immunité : où le métal est inactif.

Le diagramme potentiel-pH du fer montre que l'oxyde ferrique hydraté et la magnétite sont les seuls oxydes pris en compte et la concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de 10⁻⁶ moles par litre figure I.8.

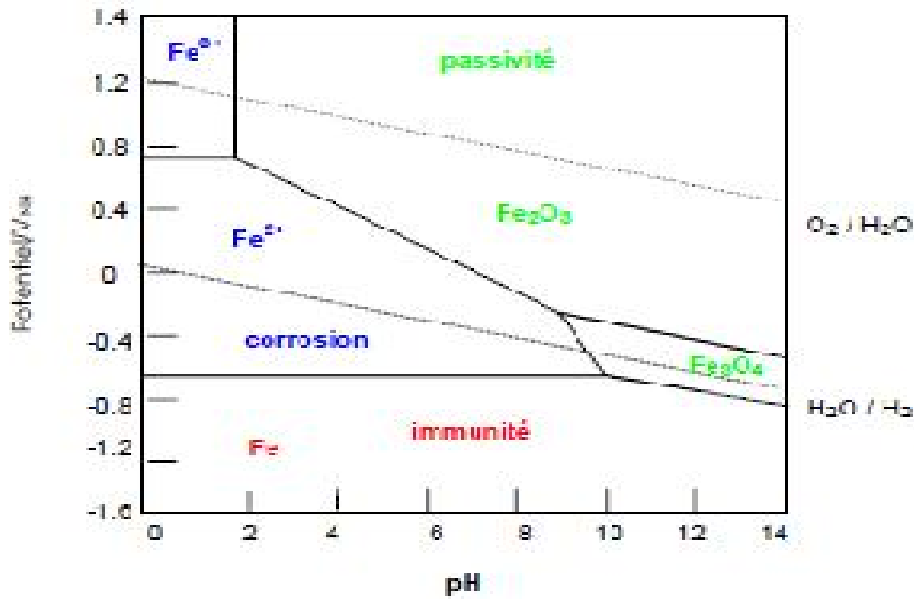


Figure [1.9] Diagramme potentiel-pH du fer

I.5. Activité antioxydants

Un antioxydant est une molécule ou qui diminue ou empêche l'oxydation d'autres substances chimiques. Halliwell est défini les antioxydants comme toute substance qui, en faible concentration par rapport au substrat susceptible d'être oxydé, prévient ou ralentit l'oxydation de ce substrat [26].

I.5.1. Utilisation des antioxydants

- Dans l'industrie chimique : pour éviter le durcissement du caoutchouc ou en métallurgie pour protéger les métaux de l'oxydation ;
- Dans l'industrie agro-alimentaire : pour éviter le rancissement des corps gras ;
- Dans l'industrie teinturerie : pour éviter l'oxydation des colorants au soufre ou des colorants de cuve lors de la teinture [27].

I.5.2. Classification des antioxydants

Les antioxygènes sont classés dans trois catégories différentes :

- 1-Les antioxygènes de synthèse.
- 2-Les substances synergiques.
- 3-Les antioxygènes d'origine végétale.

I.5.3. Mécanismes antioxydants des systèmes phénoliques

Les principaux oxydants dans les milieux biologiques sont les radicaux libres et les métaux de transition. Les polyphénols désactivent les radicaux libres via trois mécanismes

I.5.3.1. Transfert d'atome d'hydrogène (HAT, hydrogenatomtransf)

L'antioxydant phénolique agit avec le radical libre par transfert d'un atome d'hydrogène via la rupture homolytique de la liaison O-H.



Les produits de cette réaction sont la forme réduite (RH) du radical néfaste, et le radical Ar-O[•] (forme oxydée de l'antioxydant). Bien que cette réaction donne naissance à un autre radical libre, celui-ci est moins réactif.

I.5.3.2. Transfert mono-électronique d'électron (SET, single electron Transfer)

Dans ce mécanisme, un électron est transféré au radical libre R[•]. L'anion R⁻ et le cation radical Ar-OH^{•+} ainsi formés sont généralement des entités stables.



Références Bibliographiques

- [1] Meng-lan S, Watson MF. "Daucus" in Flora of China. Science Press (Beijing) and Missouri Botanical Garden Press, 2005, 14: 204.
- [2]Zobayed SMA, Afreen F, Kozai T. Phytochemical and physiological changes in the leaves of St. John's wort plants under a water stress condition. Environ. Exp. Bot., 2007, 59: 109-116.
- [3]Gonny M, Bradesi M, Casanova J. Identification of the components of the essential oil from wild Corsican *Daucus carota* L. using ^{13}C -NMR spectroscopy, FlavFragr. J., 2004, 19: 424-433.
- [4]Kaboré ZI, Millogo/Koné H. Étude antibactérienne in vitro d'extraits alcaloïdiques de *Holarrhena floribunda* (Apocynaceae) vis-à-vis d'*Escherichia coli* Entéropathogène, Sérotype 0127. Revue Pharmacopée et Médecine traditionnelles africaines, 1997, 9: 17-23.
- [5]Pellecuer J, Jacob M, SimeonBouchberg M. Essais d'utilisation d'huiles essentielles de plantes aromatiques méditerranéennes en odontologie conservatrice. Plant MédecinPhytothér., 1980, 14: 83-98.
- [6]Makhloufi E1, Akkal S1, M. Chemical constituents of the extract Algerian *Reuter alutea* Chemical constituents of the extract Algerian *Reuter alutea* (Desf.) Maire, (Apiaceae). Pharmacognosy Communications. 2013, 3 ; 41-43
- [7] D.Landolt, Corrosion et Chimie de Surfaces de Métaux, Traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes Alden Press. Oxford (1993).
- [8] Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris, 2002.
- [9]N.P. Malou, thèse de doctorat, Etude de la corrosion et maintenance des installations pétrolières de Shell Sénégal: Cas du dépôt de Jetée Nord, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, (2002-2003).
- [12].J. Benard, A. Michel, "Métallurgie Générale", Ed. Masson, Paris, (1991).
- [13]Crolet, J.L., (2002). Coût de la corrosion/ prévention et lutte contre la corrosion. Anglet, (Théma- Cor 2002) ID1., 1-20.
- [14] H. E. Waldrip, Corrosion 4, 1948, 61.
- [15]HAMER NORMAN, E., Scope and importance of inhibitor technology, Corrosion, NACE, 28-41, 1973.
- [16] Christian Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, 2d. Dunod, ISBN 2-10-006569-6, 2002.

- [17] NACE, Glossary of corrosion Terms, Materials Protection, 4, 1, 79-80, 1965.
- [18] HAMER NORMAN, E., Scope and importance of inhibitor technology, Corrosion, NACE, 28-41, 1973
- [19] ZAMFIR, S., VIDU, R., BRÎNZOI, V., Coroziune materialelor metalice, Ed. Didactica si pedagogica, R.A., Bucuresti, 230pp, ISBN 973-30-2928-9, 1994;
- [20] KHALED, K. AL-QAHTANIM.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] Mechrafi E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat (2002).
- [22] Rachidi M. H. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA. (1994).
- [23] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo et al, Corros. Sci. 41 (1999) 829.
- [24] Kavitha.D, Namasivayam.C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, Bioresource Technology 98 (2007), 14–21
- [25] M. Pourbaix ; Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Gauthier-Villars & Cie, Paris, 1963, 644p ; pp.312-313.
- [26] B. Halliwell. How to characterize a biological antioxidant. *Free Radic Res Commun.* **1999** 9, 1-32.
- [26] M. FAIZA, thèse de doctorat, synthèse, études cinétiques et évaluation de l'activité de dérivés de l'eugénol. Composition de l'huile essentielle extraite du clou de girofle, université aboubekr belkaid de Tlemcen (2015)

CHAPITRE II

*Techniques d'étude et
conditions expérimentales*

II. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, extraction, l'activité biologique et les méthodes électrochimiques, utilisées dans cette étude. Dans notre étude, Nous avons employé les méthodes les plus utilisées ayant pour objectif :

- Extraction.
- Activité in vitro.
- Mesure de la perte de masse.
- Mesure du potentiel de corrosion.
- Tracé des courbes de polarisation.
- Mesure du courant de corrosion.
- Mesure de la vitesse de corrosion.
- La résistance de transfert de charge (R_{tc})

II.1. Description botanique de la plante

C'est une plante annuelle de 15-80 cm. Tige dressée, ramifiée hispide ou scabrescente. Feuilles 3-4 pennatiséquée, à pétiole et gaine courts, à segments linéaire-lancéole, aigus, scabres, les fies, caulinares semblables, réduites. Ombelles pédonculée rayon rigide, inégaux. Fleurs à pétales blancs à jaunâtre, bilobés, les externe des marginales plus grands. Stérile poupre au centre de l'ombelle. Fruit 4-8 mm ellipsoïde, à styloïde annulaire, conique, épais. Méricarps papilleux à côte primaire peu visibles à poiles courts; côte secondaire armées d'aiguillons fins, rigides, jaunâtres, élargie à la base, mais peu confluent, leur largeur.



Figure [II.1] : plante *Daucus aureus* Desf

II.1.1. Floraison : avril-juin

II.1.2. Classification systématique et nom vernaculaire

Règne	Plantae
Embranchement	Spermatophyta (Angiospermae)
Classe	Dicotyledones
Ordre	Araliales
Famille	Apiaceae
Genre	Daucus
Espèce	Daucus aureus Desf
Nom français	Carotte dorée

II.1.3. Synonymes

Peltactilaaurea (Desf.)

Platyspermumaureum (Desf.)Pomel

II.1.4. Répartition géographique



Figure [II.2] : Répartition géographique de la plante *Daucus aureus*

II.2. Macération:

Après le séchage de la plante, nous avons pesé 700 g de la matière verte (feuilles et tiges). Cette masse est macérée dans 3.5L de méthanol. Le contenu de la fiole est gardé au repos pendant 24 h à température ambiante pour dissoudre les constituants solubles. Cette opération est répétée 3 fois avec le même solvant après sa séparation par filtration.

II.2.1. Filtration et évaporation sous vide :

Après filtration simple sur un papier filtre et coton, on a obtenu une solution d'une couleur verte très foncé. Une évaporation sous vide été effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif à une température inférieure à 38°C pour récupérer le méthanol utilisé durant cette macération, on s'assurant de l'élimination totale de solvant. Ainsi on obtient un résidu concentré de couleur verte.

II.2.2. Elimination de la chlorophylle :

On ajoute 350ml de l'eau chaude après 24h, on versée sur un papier filtre porté entonnoir. La chlorophylle se fixe sur le fond de ballon, on obtient une solution marron.

II.2.3. Extraction et obtention des extraits désirés :

Nous avons ajouté 117 ml d'éther de pétrole dans La phase aqueuse obtenu. Le mélange est bien agité et puis gardé à la repose pendant 30 min. Ensuite, nous avons procédé à la séparation des 02 phases formées en utilise l'ampoule a décanté. On obtient ainsi une phase inférieure aqueuse d'une marron foncé et une seconde phase supérieure d'éther de pétrole d'une couleur vert. On répéter cette opération 03 fois pour récupérer tous les particules qui liés à la polarité de cette solvant (éther de pétrole). On procède à la distillation sous vide a fin de récupéré le solvant (éther de pétrole) et l'obtention de l'extrait désiré.

II.2.4. Extraction par l'éther éthylique:

Dans une deuxième étape, la phase aqueuse résultante de l'étape précédente a été traitée avec 117 ml de l'éther éthylique et on répète les mêmes étapes. La couleur de la phase organique (phase d'éther éthylique) est marron et celle de la phase aqueuse à une couleur marron très foncée. Ensuite on procède à la distillation sous vide de la phase organique afin de récupérer le solvant (éther éthylique) et l'obtention de l'extrait en suite.

II.2.5. Extraction par acétate d'éthyle :

La phase aqueuse résultante de l'étape précédente a été soumise, elle-même, à un traitement avec 117 ml de l'acétate d'éthyle et on procède aux mêmes opérations précédentes. La couleur de la phase organique (phase d'acétate d'éthyle) est rouge brique alors que la phase aqueuse est marron très foncée.

II.2.6. Extraction par n-butanol

Finalement nous avons traité la phase aqueuse récupérée. On procède finalement à la distillation sous vide de la phase aqueuse restante par 117 ml de n-butanol selon les mêmes étapes que nous avons fait précédemment.

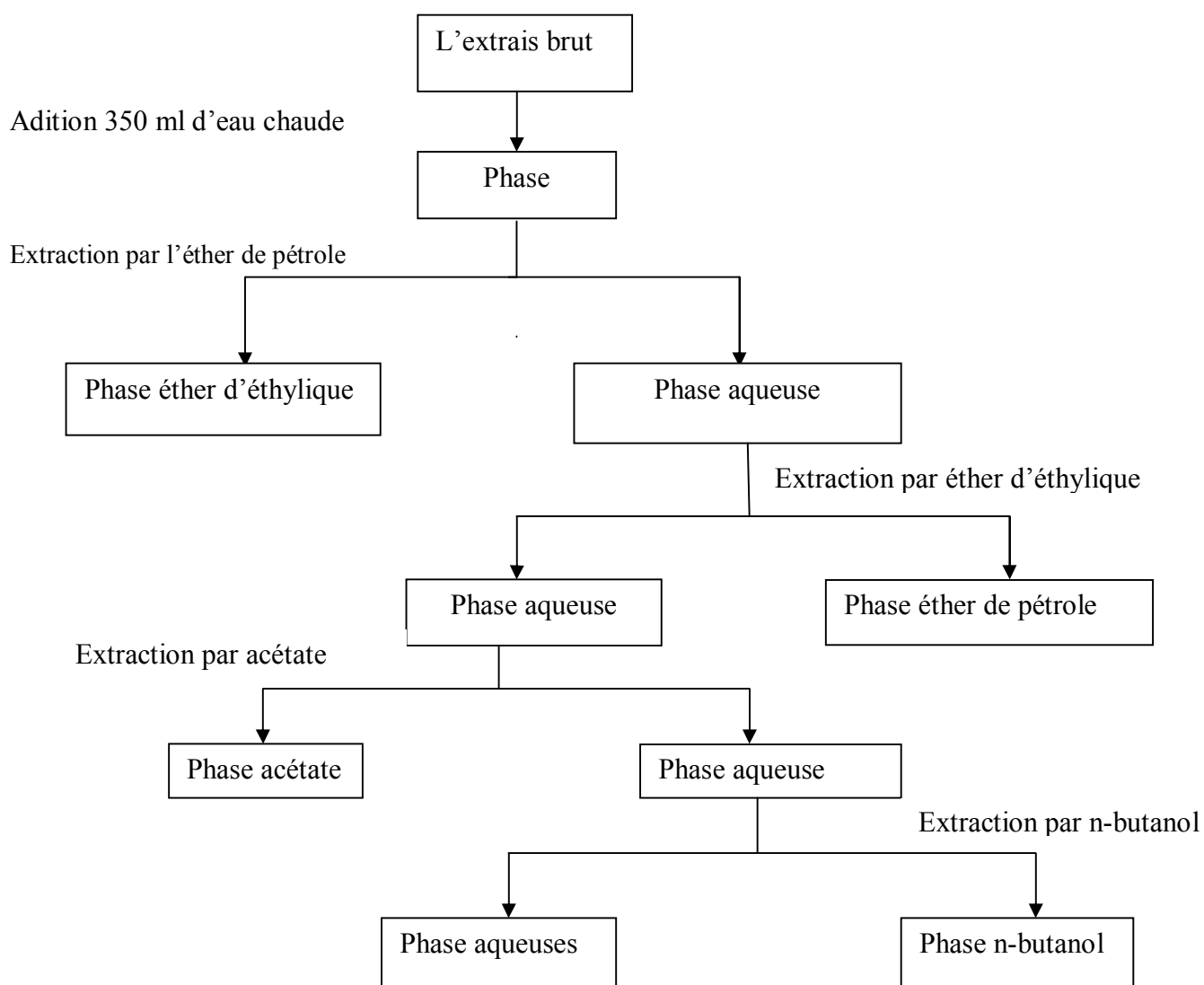


Figure [II.3] :Les étapes d'extraction des polyphénols



Figure [II.4] :les solutions fille

II.5. Méthode gravimétrie :

Cette méthode est très simple elle ne nécessite pas un appareillage important, elle nécessite tout simplement une balance analytique sensible aux faibles mesures de la perte de masse, bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur.

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de la corrosion est calculée par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \times t} \dots\dots\dots (II.2)$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \dots\dots\dots (II.3)$$

Où : m_1 : masse de l'échantillon avant l'essai en g.

m_2 : masse de l'échantillon après l'essai en g.

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

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

Δm représente la différence entre la masse initiale m_1 et la masse finale m_2 après un temps t .

Le taux d'inhibition (taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

Le taux d'inhibition (taux de recouvrement de la surface de l'acier par inhibiteur)

$$\theta = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \dots \dots \dots (II.4)$$

$$EI_G \% = \frac{V_{corr} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}} \times 100 \dots \dots \dots (II.5)$$

Où : V_{corr} et V_{corr}^{inh} représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur testé.

II.6. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

II.6.1. Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques

Électrode de travail est raccordée à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange résine. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air ambiant pendant 07 heures pour permettre à la résine de se solidifier, donnant une électrode de travail d'une surface de 0.7 cm². L'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface suivie d'un dégraissage à l'acétone puis rinçage à l'eau distillée.

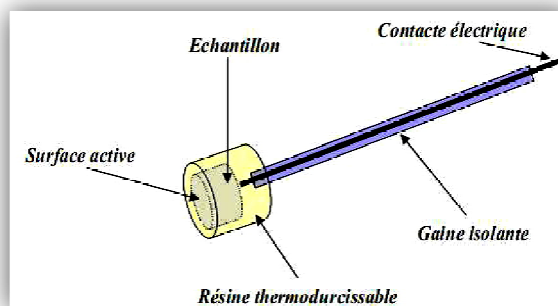


Figure [II.5] :Schéma représentatif d'une électrode de travail utilisée dans les essais électrochimiques.

II.6.2. Polissage mécanique :

L'opération de polissage mécanique a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries: 180, 400, 600,800, 1000,1200et2000. Ensuite, les pièces ont été, puis rincés avec de l'eau distillée et acétone.

II.6.3.Appareillages utilisés pour les essais électrochimiques

Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes constituant la cellule électrochimique :

➤ **Une électrode de référence au calomel saturé (ECS)**

Cette électrode est largement utilisée dans les laboratoires. Elle est constituée par la mise en contact du mercure (Hg) avec le calomel (chlorure de mercure (I) : Hg_2Cl_2 , solide très peu soluble dans l'eau) et une solution de KCl en saturation.

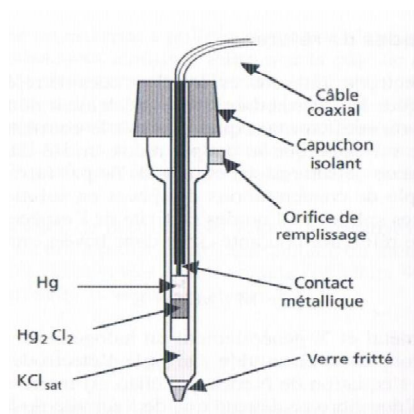


Figure [II.6] :électrode d'ECS

➤ **Une électrode auxiliaire en platine**

Est une plaque de platine de forme carrée polie de dimension 0.5cm, et surface 0.25 cm²son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique (fermeture de circuit électrique).

➤ **Électrode de travail**

À base de l'acier au carbone

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat, type PGZ301 (Voltalab), piloté par le logiciel Voltmaster4 (figure).

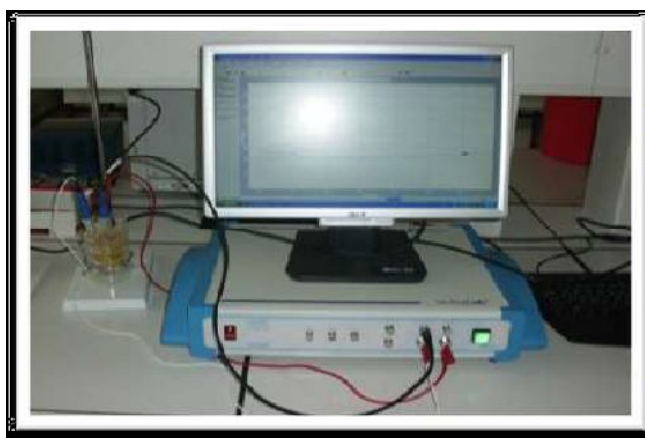


Figure [II.7]:Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

II.6.4. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [1].

II.6.4.1. Suivi de l'O.C.P

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple fournit des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte. Ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence, dans notre étude on utilise l'électrode au calomel saturé, cette permet de mesuré le temps d'immersion nécessaire pour créer un système constant nécessaire à l'utilisation d'autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). Dans notre cas, la durée d'immersion est une heure.

Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de la concentration et de la température [2]. Le suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert nous donne également une indication sur le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [3].

II.6.4.2. Courbes de polarisation de Tafel

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

La méthode nécessite l'utilisation d'un montage à trois électrodes :

- ✚ Une électrode de travail
- ✚ Une électrode d'ECS
- ✚ Une électrode E_R

Pour déterminer expérimentalement les deux paramètres électrochimiques, (i_{corr} et E_{corr}) une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car

elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel à l'aide des droites de Tafel.

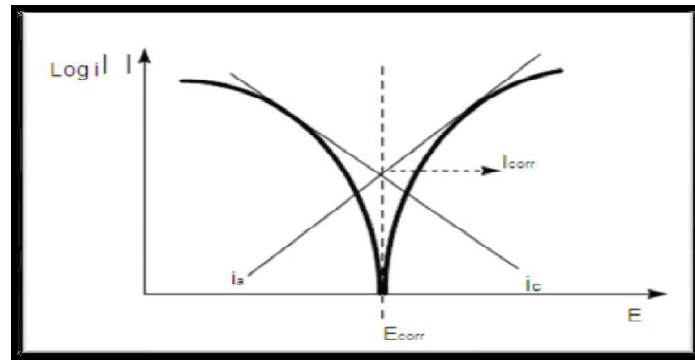


Figure [II.8] : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

II.7. Techniques transitoires

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation.

II.7.1.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique

II.7.1.2. E.I.S appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [4].

a. Adsorption simple

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels.

b. Formation d'un film tridimensionnel

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelque μm), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitatives plus ou moins découplées en fréquences. La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. En effet, les propriétés du film ainsi que le mécanisme de transfert de charge

peuvent être identifiées, en particulier en fonction des différents paramètres imposés au système [4].

La mesure d'impédance électrochimique (dite transitoire) consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La puissance de cette technique réside dans son aptitude de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [5].

Les mesures dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs réelles de l'impédance en abscisse et la partie complexe (imaginaire) en ordonnée (figure II. 3). Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que :

- La résistance de la solution (R_s) ;
- La résistance de transfert de charge (R_t) ;
- La capacité de double couche (C_{dc}).

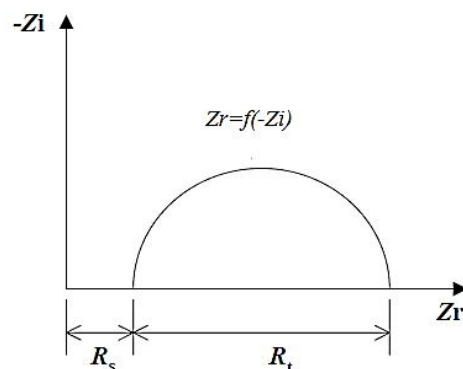


Figure [II.9] : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

References bibliographies

- [1] W. B. Rossiter, F. J. Hamilton, Physical methods of chemistry, Electrochemical methods, New-York: John Wiley & sons, Inc, 1986 ,p 904, IBSN: 0-471-08027-6,
- [2] E. Schashle, 'Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors', Corrosion inhibitors, NACEInternationale, Houston, TX, (1973), 28.
- [3] E. L. Liening, Electrochemical corrosion testing techniques, the theory and the practice, process industries corrosion, NACE, Houston, (1986), 85-122.
- [4] H. Takenouti, Evaluation de la protection contre la corrosion assure par des revêtements organiques. In : B. Normand, N. pèbère, C. Richard, M. wery, prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, Lausanne, 2004, pp.123-145, ISBN 2-88074-543-8.
- [5] Z. Hadbaoui, "Evaluation de l'activité antioxydante des fractions lipidiques, proteiques et phenoliques de sorgho et de mil locaux", Thèse de Doctorat, *Université KasdiMerbah Ouargla-Algérie*, **2012**.

CHAPITRE III
Résultats et
discussions

III.1. Rendements d'extraction**Tableau [III.1]:** Extraits obtenus au cours de la séparation

extrait	Masse (gr)	Rendement (%)
L'éther de pétrole	0.49	0.07
Ether d'éthylque	0.912	0.130
Acétate d'éthyle	1.7156	0.245
n-butanol	5.566	0.7951

A la lumière des résultats donnés dans le tableau (III.1), les rendements des phases dans la plante *Daucus aureus Desf.* étudiée sont dans l'ordre croissant :

- la phase éther de pétrole (0.07 %)
- la phase éther diéthylique (0.130 %)
- la phase l'acétate d'éthyle (0.245 %)
- la phase BuOH (0.7951 %)

III.2. Tests in vitro de l'activité antioxydante**III.2.1. Détermination de la concentration inhibitrice et du pouvoir antiradicalaire****Tableau [III.2] :** Résultats du piégeage de radicaux libres de L'EACD

Concentration d'extrait	Absorbance d'extrait	DPPH (%)
0,0078	0.503	0,497
0.0156	0.251	0,749
0.0312	0.125	0,875
0.0625	0.062	0,938
0.1250	0.032	0,968
0.5000	0.015	0,985

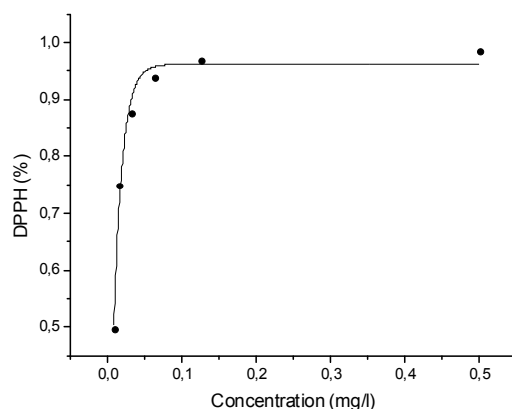


Figure [III .1] :

Variation du pourcentage d'inhibition de DPPH en fonction des concentrations

Nous observons que le profil de variation du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration est une courbe exponentielle du type : $y = a - b \cdot cx$, avec corrélation des valeurs obtenues du coefficient de corrélation R : (R=0.978) pour l'extrait acétate d'éthyle.

III.2.2. Détermination d'IC50

IC50 exprime la quantité d'antioxydant requise pour diminuer la concentration du radical libre de 50%. Ce dernier est inversement lié à la capacité antioxydante d'un composé, plus l'activité antioxydante d'un composé est grande, plus la valeur d'IC50 est basse. Examen du graphe montre également une augmentation proportionnelle entre le pourcentage d'inhibition et la concentration. Ce résultat encourageant, révèle que $IC_{50} = 0.00539$ mg/l

III.3. Etude gravimétrique de l'extrait :

Dans cette partie, on utilise la technique gravimétrique pour étudier le comportement de la corrosion de l'acier BG16MnCr5, défini par suite, dans le milieu acide de l'HCl 1 M, et d'apporter une contribution à l'efficacité inhibitrice des extraits de la plante *daucus* dans le milieu choisi.

l'acier BG16MnCr5 dans le milieu de HCl 1M sans et avec l'ajout de L'EACD. L'examen des résultats montre que ces extraits agit positivement sur le taux d'inhibition en ajoutant des concentrations allant de 100 à 600 mg.L⁻¹, de ce fait, la perte en poids diminue et en conséquence son efficacité argumente.

Le taux de recouvrement ainsi que l'efficacité inhibitrice ont été calculée par les équations suivantes **II.4 et II.5**.

$$\theta = \frac{V_{corr}^o - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^o} \dots \dots \dots (II.4.)$$

$$EI_G (\%) = \theta * 100 \dots \dots \dots (II.5)$$



Figure [III .3] : la méthode gravimétrie a déferont température

Le tableau. [III .4] :Influence de la concentration de l'EACD sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20–40) °C

Concentration (ppm)	20°C			30°C			40°C		
	Vcorr (mg. cm ² .h ¹)	θ	EI(%)	Vcorr (mg. cm ² .h ¹)	θ	EI(%)	Vcorr (mg. cm ² .h ¹)	θ	EI(%)
Blanc	0.35008	-	-	0.7108	-	-	1.0962	-	-
100	0.2365	0.3245	32.45	0.4904	0.31	31	0.77	0.3	30
200	0.1395	0.448	44,70	0.4108	0.4220	42.20	0.6369	0.419	41.90
300	0.1263	0.6392	58.63	0.3118	0.5642	56.42	0.4867	0.556	55.60
400	0.1169	0.6659	66.59	0.2487	0.6501	65.01	0.4008	0.6343	63.43
500	0.1138	0.6747	67.47	0.2387	0.6641	66.41	0.3799	0.6534	65.34
600	0.1418	0.5948	59.48	0.2984	0.5801	58.01	0.4665	0.5744	57.44

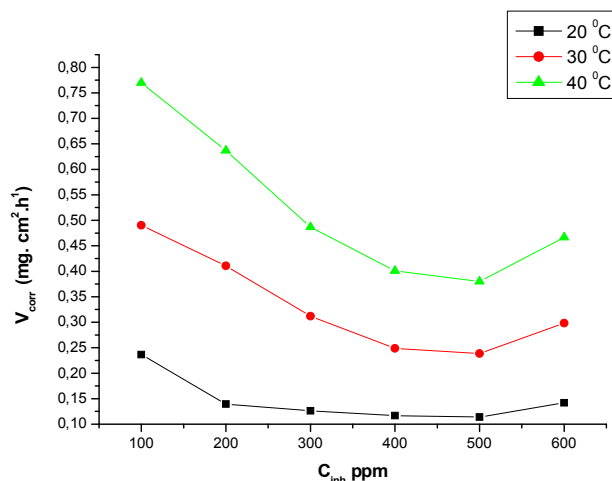


Figure [III .4]: Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration dans la solution à 1 M HCl à différentes températures (20-40 °C)

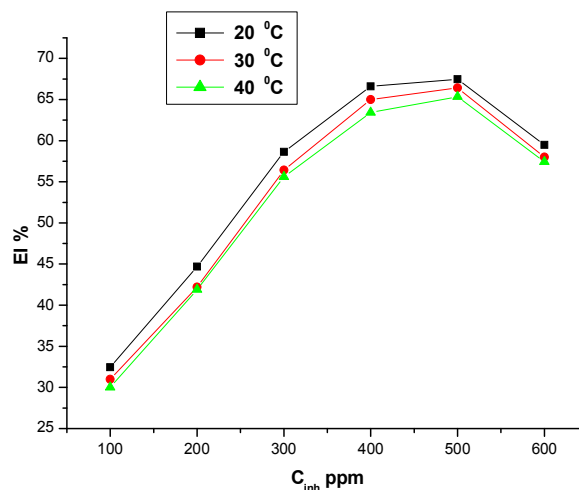


Figure [III .5]: Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration dans la solution 1M HCl à différentes température

D'après les résultats illustrés dans le tableau. Et l'examen des figures et, nous notons:

- ✚ L'extrait a de bonnes propriétés inhibitrices contre la corrosion de l'acier BG16MnCr5 en milieu HCl 1 M.
- ✚ diminution de la vitesse de corrosion en fonction de l'augmentation de concentration pour l'EACD, jusqu'à valeur critique.
- ✚ l'augmentation de la concentration après cette valeur n'a aucun effet positif sur la vitesse de corrosion.

✚ Dans l'intervalle de température étudiée, on remarque l'augmentation de cette dernière provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et réduisant ainsi le taux de recouvrement et alors la diminution de l'efficacité inhibitrice, ce qui suggère que la température modifie l'interaction métal-inhibiteur.

III.3.2.2. Modèles d'isothermes d'adsorption d'EACD

On doit tester plusieurs modèles d'isothermes. Plusieurs auteurs utilisent les isothermes de **Langmuir, Temkin, et Freundlich [1]**.

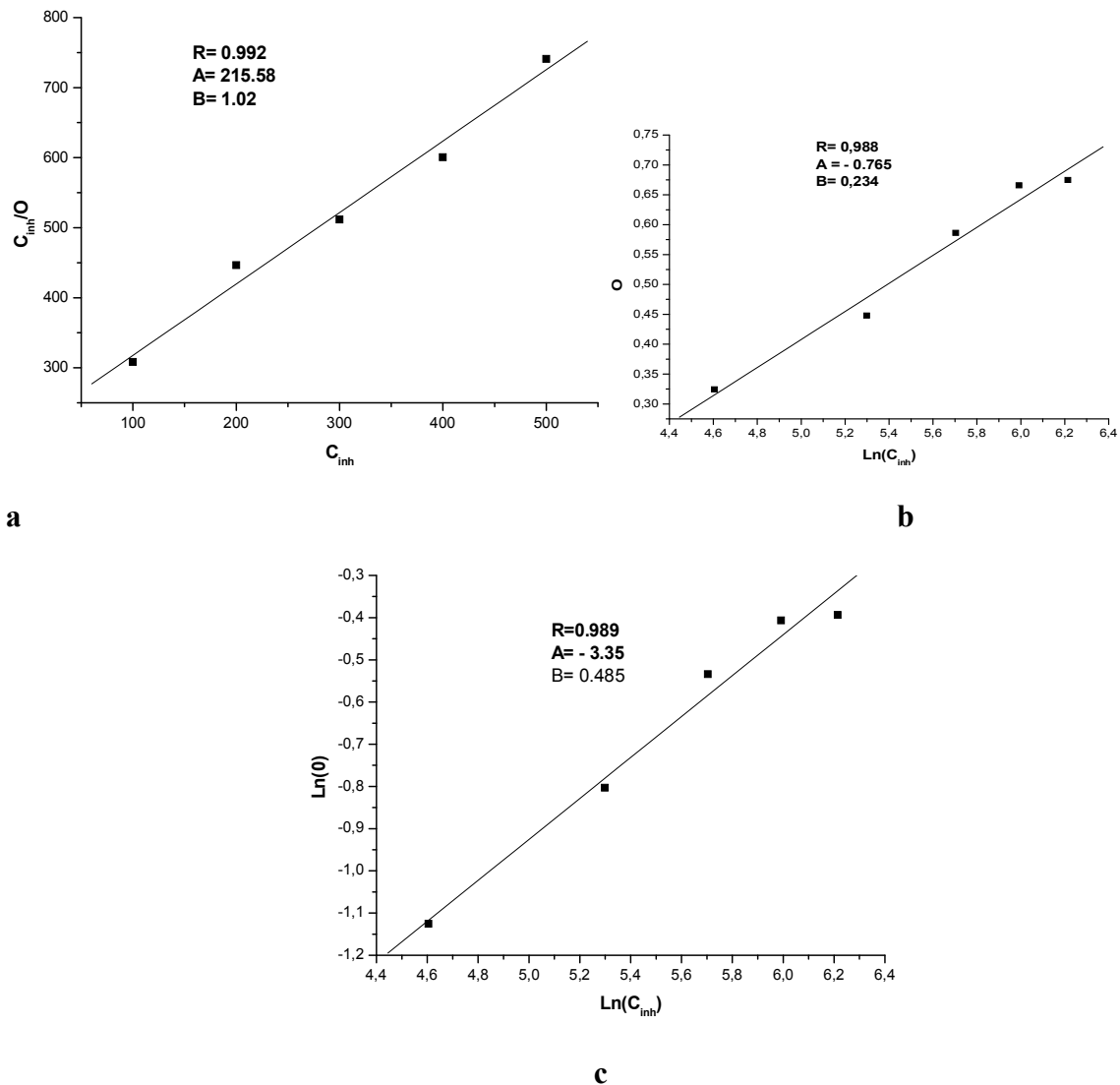


Figure [III .6]: Isotherme d'adsorption de Langmuir (a), Temkin (b) et Freundlich (c) 20 °C

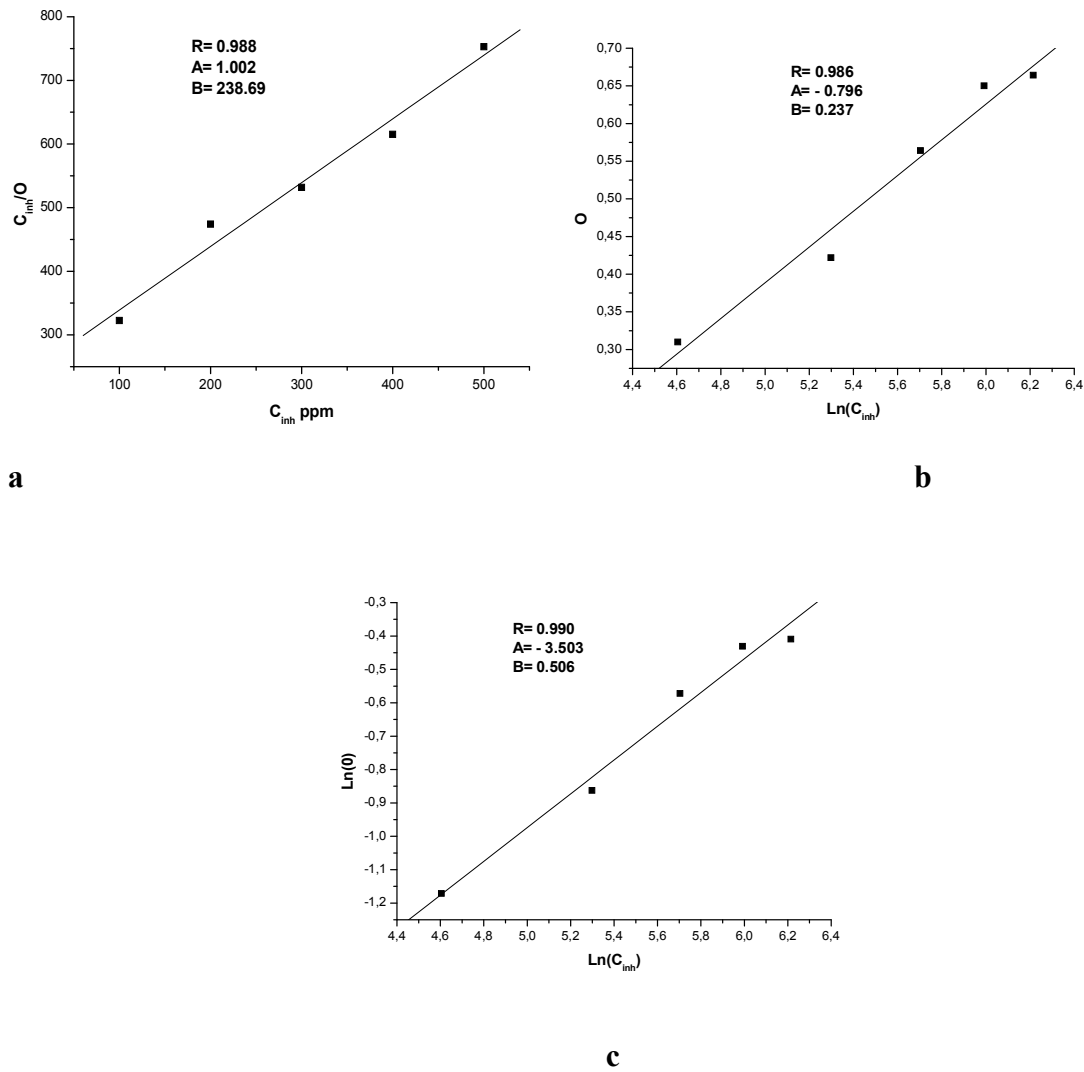


Figure [III .7]: Isotherme d'adsorption de Langmuir (a), Temkin (b) et Freundlich (c) 30 °C

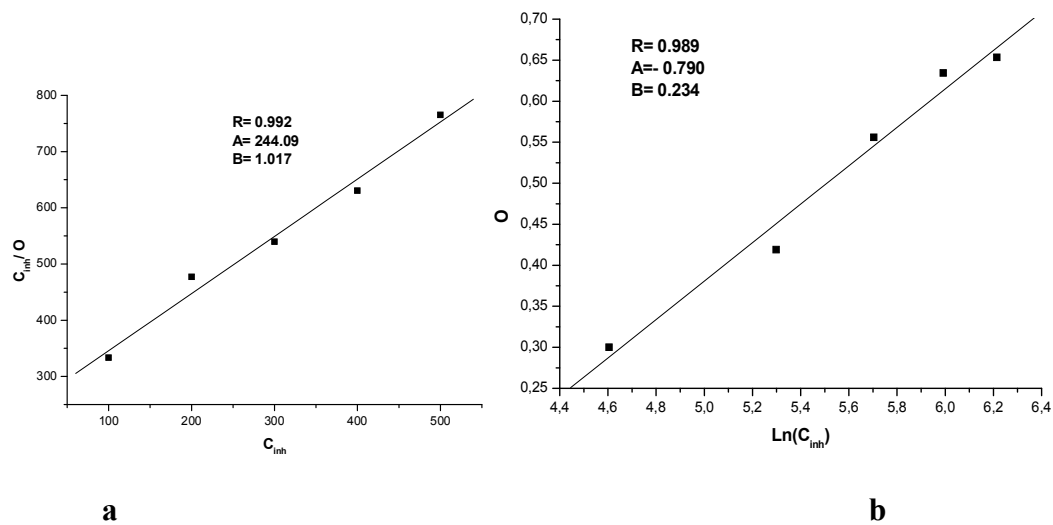


Figure [III .8]: Isotherme d'adsorption de Langmuir (a) et Temkin (b) 40 °C

A partir de ces isothermes, on détermine les grandeurs thermodynamiques absorbées de d'EACD à la surface de l'acier BG16MnCr5.

K_{ads}: la constante d'équilibre du processus d'adsorption (ΔG°_{ads}) par la relation [2-3].

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln(C_{solvant} \cdot K_{ads}) \dots \dots \dots (III. 1)$$

R: est la constante des gaz parfaits = 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

T : est la température en Kelvin.

C solvant: est la concentration de l'eau dans la solution en (ppm) ou mg L⁻¹ = 10⁶[4]

Tableau[III .5]: Coefficient de corrélation

Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation		
	20 °C	30 °C	40 °C
Langmuir	0.99179	0.9962	0.99784
Temkin	0.9870	0.9940	0.9966
Freundlich	0.989	0.990	-

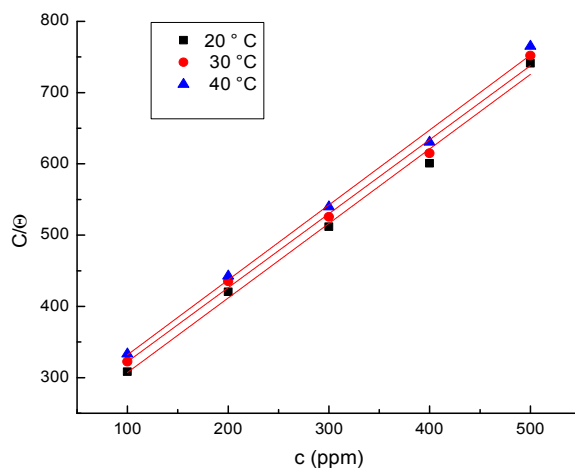


Figure [III .9] : Isotherme d'adsorption de Langmuir opté pour l'extrait de la phase acétate d'éthyle sur la surface de l'acier BG16MnCr5 en considérant la variation du taux de recouvrement(C/θ) en fonction de (C) tracé pour des différentes températures.

D'après les résultats obtenus (Figure III.5-8et TableauIII. 5). On constate que :

- Seule la courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration à des coefficients de corrélation (R) sont proches de 1.

le type d'adsorption sur la surface de l'acier BG16MnCr5 en milieu HCL 1M obéit l'isotherme d'adsorption de Langmuir ce modèle d'adsorption suppose l'existence d'un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée [5].

III.3.2.2. Mécanisme d'adsorption l'EACD

Le tableau III.6 présente les coefficients de corrélations, constante d'adsorption (K_{ads}) qui tiré directement à partir de la droite de régression des isothermes d'adsorption de Langmuir et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) est calculée d'après l'équation (III.4) sur laquelle en doit juger le mécanisme d'adsorption de l'EACD sur la surface de l'acier BG16MnCr5 [6-7].

Tableau[III .6]: Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EACD sur la surface de l'acier à différentes températures

Température (°C)	R	K_{ads} (L. mg ⁻¹)	ΔG°_{ads} (kJ. mol ⁻¹)
20	0.992	4.6	-20.89
30	0.996	4.2	-21.36
40	0.998	4.1	-21.99

Les grandes valeurs de K_{ads} impliquent une meilleure efficacité d'inhibition en raison d'une interaction électrique entre la double couche et des molécules inhibitrices[8].

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité des processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface de l'acier BG16MnCr5. Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} jusqu'à -20 kJ/mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique) [9].

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) peut être calculée en utilisant la relation de Van'tHoff [10]

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT^2} \dots \dots \dots (III. 2)$$

Par intégration, l'équation devient comme suit:

$$\ln k_{ads} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + A \dots \dots \dots \text{(III. 3)}$$

A: constante d'intégration.

Le tracé de la variation de $\ln k_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température (1/T) donne une droite avec une pente $[-\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R}]$ (**figureIII .8**), dont on déduit la valeur de ΔH°_{ads}

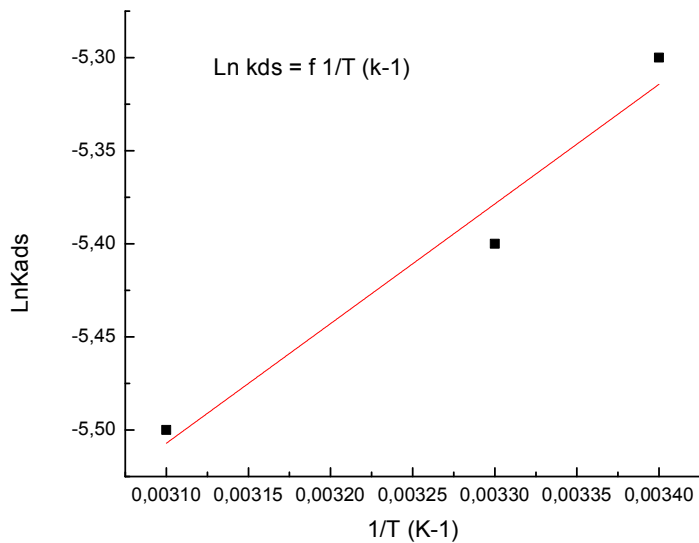


Figure [III .10] : Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température de l'extrait de la phase acétate d'éthyle

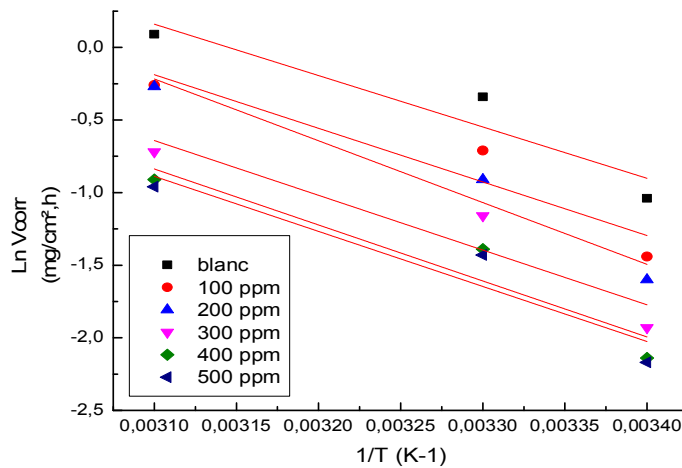
L'entropie standard d'adsorption (ΔS°_{ads}) peut être calculée par l'équation de **Gibbs-Helmholtz**:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \dots \dots \dots \text{(III. 4)}$$

Donc :

$$\Delta S^{\circ}_{ads} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads} - \Delta G^{\circ}_{ads}}{T} \dots \dots \dots \text{(III. 5)}$$

Les valeurs des énergies d'adsorption (ΔG°_{ads}), l'enthalpie (ΔH°_{ads}) et des entropies (ΔS°_{ads}) sont regroupées dans le **tableauIII .7**.



Figure[III .11] : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l’inverse de la température

Tableau [III .8]: Paramètres d’activation de la dissolution de l’acierBG16MnCr5 dans la solution acide en absence et en présence de l’EACD à différentes températures.

Paramètres d’activation			
C (ppm)	Ea (kJ mol ⁻¹)	ΔHa (kJ mol ⁻¹)	ΔSa (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
0	29.5	28.6	-156.29
100	30.7	29.3	-155.87
200	31	30.6	-154.71
300	31.35	30.9	-153.43
400	32.06	31.2	-151.3
500	32.5	32	-150

A la lumière des résultats donnés dans le tableau III .8 on remarque une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration et atteint une valeur maximale à 500 ppm. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène dePhysisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [14-16], ce qui est-on bon accord avec les résultats obtenue précédemment.

III.3.2.4. La comparaison des énergies d’activation : [17, 18]

Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} > E_a$: qui s’adsorbent sur le substrat (l’acier) par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles).

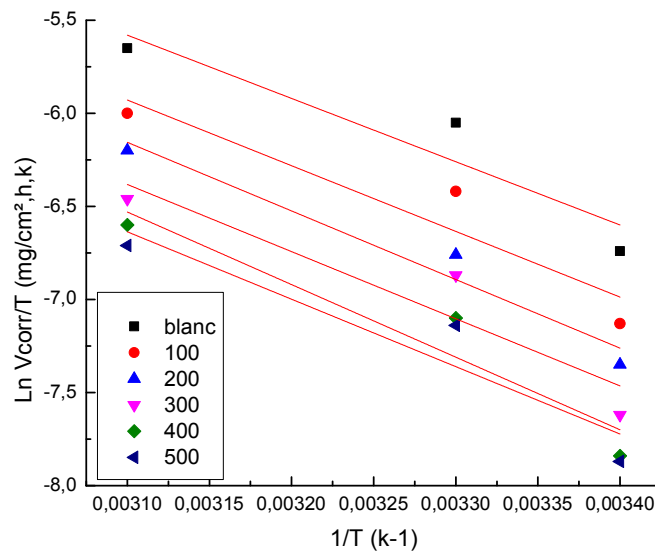
- ✚ Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} < E_a$: Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption).
- ✚ Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} = E_a$: Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température
- ✚ Dans notre cas $E_a^{inh} = 32.5 \text{ KJ.mol}^{-1}$ est supérieure à $E_a = 29.5 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Pour le calcul de l'enthalpie d'activation (ΔH°_a) et l'entropie d'activation (ΔS°_a), on utilise l'équation suivante [19-21]

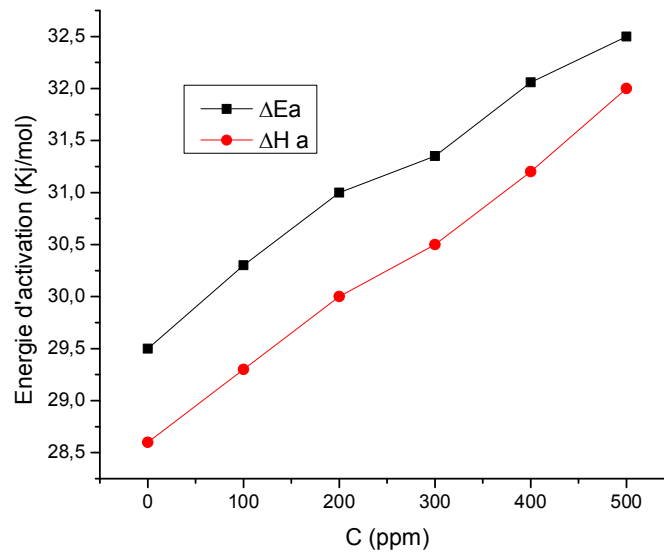
$$\ln \frac{V_{corr}}{T} = \left[\ln \frac{R}{Na \cdot h} + \frac{\Delta S^\circ_a}{R} \right] - \frac{\Delta H^\circ_a}{RT} \dots \dots \dots \text{(III. 7)}$$

Na : Nombre d'Avogadro = $6,023 \times 10^{23}$ atomes mol^{-1}

h : Constante de Plank = $6,626 \times 10^{-34}$ J. K^{-1}



Figure[III .12] : Tracé $\ln (V \text{ corr} /T)$ en fonction de T en absence et en présence de l'extrait de la phase acétate d'éthyle



Figure[III .13] : Variation de $\Delta E^{\circ}a$ et $\Delta H^{\circ}a$ en fonction de la concentration de l'EACD d'éthyle

III.4. Techniques électrochimiques

La détermination de l'efficacité inhibitrice par perte de poids (gravimétrie), ne permet pas l'approche des mécanismes réactionnels de corrosion mis en jeu. D'autres techniques électrochimiques (stationnaire ou non stationnaire) représentent une méthode plus complète puisqu'elles permettent d'étudier la base même du phénomène de corrosion.

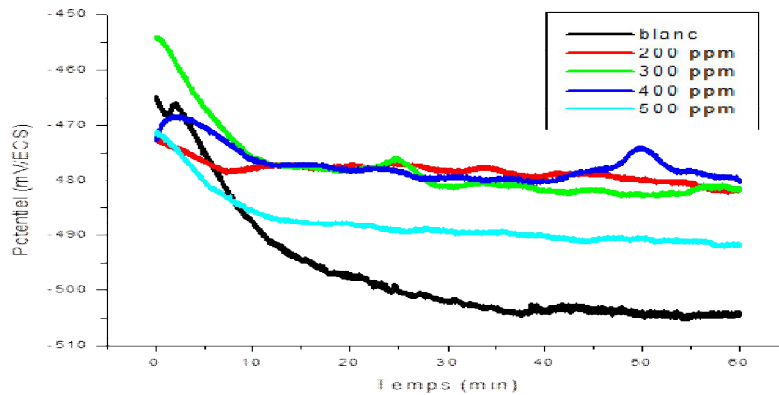
Dans une première étape, nous utilisons les techniques électrochimiques stationnaires (Suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert et les courbes de polarisations), qui nous permettent d'accéder à des paramètres cinétiques décrivant l'état du système (métal/ solution) et nous validons par la suite ces résultats par les mesures d'impédance électrochimique qui nous permet aussi de décrire les mécanismes mis en jeu lors de la réaction d'oxydo-réduction

III.4.1. Le Potentiel de corrosion

Appelé communément le potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus déroulant à l'interface métal / électrolyte.

Le suivi du potentiel en circuit ouvert permet d'enregistrer les modifications à l'interface entre l'électrode de travail et le milieu.

L'évolution du potentiel en fonction du temps est présentée dans la figure ci-dessous.



Figure[III .14] : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier au carbone immergé dans la solution en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur.

Le potentiel de la corrosion de l'acier dans la solution de HCl 1M est varié avec forme irrégulière avec l'augmentation de la concentration de l'EACD.

III.4.2. Les courbes de polarisations

Les courbes de polarisation $E = f(i_{\text{corr}})$, consiste à balayer un potentiel dans un domaine de potentiel varie de ± 250 mV par rapport au potentiel de corrosion à courant nul avec une vitesse de balayage du potentiel de 1 mV.S^{-1} .

Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pendant 60 minutes.

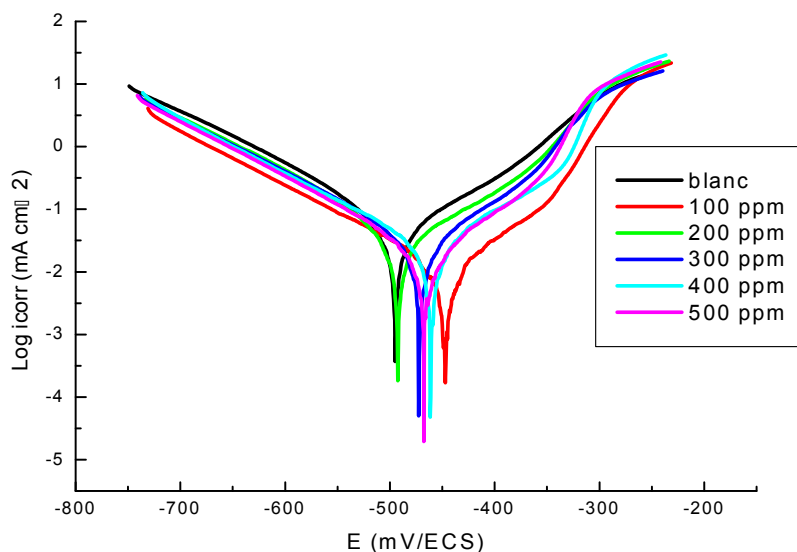


Figure [III .15] : Courbes de polarisation potentiodynamique relatives à l'acier au carbone dans HCL 1M à différentes concentration 20 °C

L'analyse de ces courbes montre que :

Les courbes de polarisation potentiodynamique à différentes concentration de la phase acétate d'éthyle sont constituées de deux branches :

✚ **anodique** : qui correspond à la cinétique de dissolution de l'acier,

✚ **cathodique** : qui correspond à la réduction du cation hydrogène.

Ces courbes ayant presque la même allure avec un décalage qui est provoqué par l'ajout de concentrations de de la phase acétate d'éthyle

L'efficacité inhibitrice est définie comme suit:

$$EI_p(\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(III.8)$$

Où I_{corr}^0 et I_{corr}^{inh} sont les valeurs de la densité du courant de corrosion de l'acier, déterminées par extrapolation des droites cathodiques ou anodique de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur de l'EACD.

Tableau [III .9]: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCL 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs

20 C°	I (mA/cm2)	β_a (mv)	$-\beta_c$ (mv)	θ	$EI_p(\%)$
HCL	0,1325	104,1	132,1	–	-
100	0,1137	101,2	93,4	0.14	14
200	0,0799	107,6	134	0.3969	39.69
300	0,0303	88	144,9	0.77	77
400	0,0231	103,2	115,1	0.8353	83.53
500	0,0218	82,7	112	0.837	83.7

600	0,0243	88,8	116,4	0.816	81.6
-----	--------	------	-------	-------	------

D'après les résultats obtenus nous pouvons déduire que :

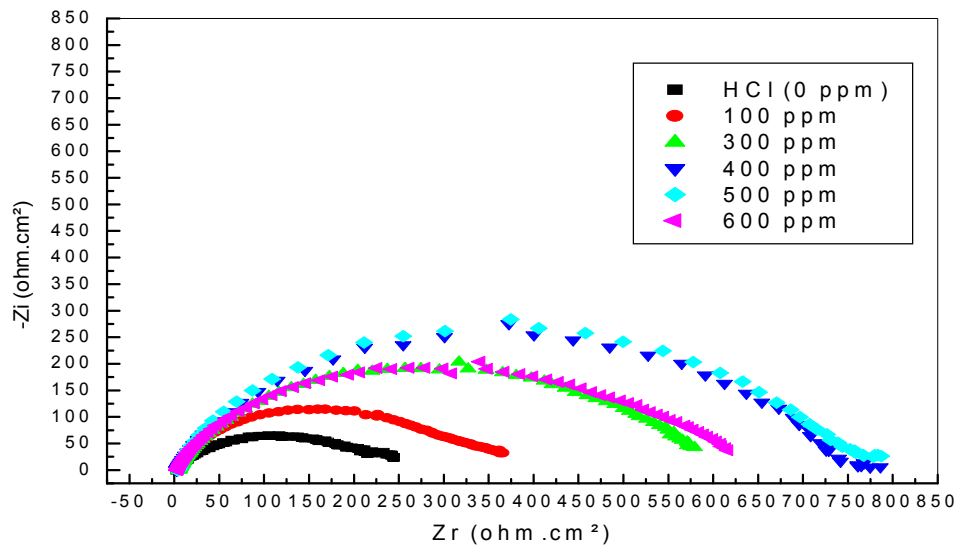
- ✚ La densité du courant de corrosion (I_{corr}) diminue au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur croît. Cette diminution peut être due à l'adsorption de l'inhibiteur sur l'interface métal / acide [22].
- ✚ Les valeurs de β_a et β_c ne varient pas d'une manière régulière avec l'ajout de l'inhibiteur cela indique le mode d'action mixte de cet extrait sur les deux réactions anodique et cathodique (modification de la branche anodique et de la branche cathodique des courbes de polarisation) [23].
- ✚ L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution inhibitrice et atteint des valeurs maximales de **83.7%** pour une concentration **500 ppm**.
- ✚ Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, valident les résultats des mesures gravimétriques et ils sont en bonne concordance.

III.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (E.I.S)

Les conditions opératoires utilisées pour cette technique sont :

- ✚ Gamme de fréquence : 100 mHz à 100 KHz.
- ✚ Temps d'immersion : 60 mn.
- ✚ Gamme de température : 20 °C.

Les mesures d'impédances ont été effectuées en milieu acide chlorhydrique 1M. Nous remarquons, pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à un processus de transfert de charge (figure III.15).



Figure

[III .16] :Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCL 1M sans et avec addition de différentes concentrations de la phase acétate d'éthyle

- ✚ L'ajout de l'extrait de la phase acétate d'éthyle conduit à l'augmentation de la taille du spectre d'impédance qui a la forme d'un demi-cercle plus ou moins aplati caractérisant la formation d'une couche protectrice [24].
- ✚ L'augmentation de la résistance de polarisation caractérisant la bonne tenue à la corrosion de l'extrait est confirmée déjà par la diminution de la densité de courant de corrosion.
- ✚ La forme de boucle plus au moins aplatie indique généralement que la surface d'électrode solide est hétérogène et irrégulière [25].

Tableau [III .10]: Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement. Les résistances de transfert de charge et efficacité inhibitrice décrivant le comportement à la corrosion de l'acier dans 1M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de l'EACD 20 °C.

Concentration (ppm)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dc} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	θ	EImp (%)
0	251,9	99,8	-	-
100	358,3	70,17	0.29	29
200	362	64,26	0.31	31
300	586,8	60	0.5863	58.63
400	754,1	52,76	0.6659	66.59
500	767	51,84	0.6747	67.47
600	621,8	51,98	0.5984	59.84

L'examen de ce tableau, nous permet de constater que :

- ✚ L'addition de l'inhibiteur diminue les valeurs de la capacité de la double couche C_{dc} , et la résistance de transfert de charge augment.
- ✚ La diminution de la valeur de C_{dc} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice.
- ✚ La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présente dans l'électrolyte, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion [26-28].
- ✚ Les résultats des essais de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont comparables aux résultats obtenus par les essais de polarisation et de la gravimétrie.

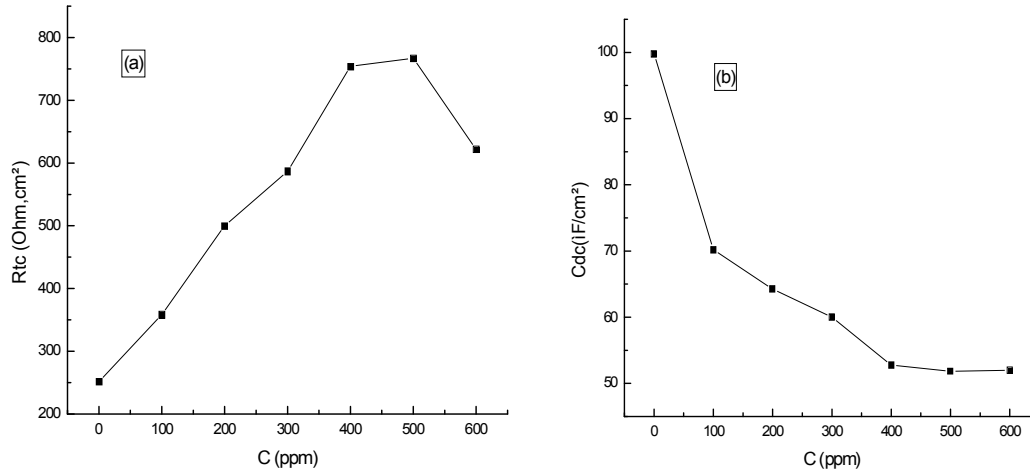


Figure [III .17] :Evolution des paramètres cinétiques de l'acier dans la solution à 1M HCl en ajoutant l'EACD à 20 °C : (a) : Résistance de transfert de charge (b) : Capacité de double couche

III.4.4. Effet de la température

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur.

Nous avons suivi les mêmes essais électrochimiques de l'acier dans la solution 1 M HCl en absence et en présence de 500 ppm de l'EACD et à différentes températures. L'ensemble des valeurs des paramètres cinétiques obtenus pour les différentes courbes de polarisations potentiodynamique et des différentes courbes d'impédance électrochimique.

Tableau [III .11]: Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 500 ppm de l'EACD

	C (ppm)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	β_a	$-\beta_c$	θ	EI_p (%)
20 °C	Blanc	0.13	104.1	132.0	-	-
	500	0.02	82.7	112	0.83	83
30 °C	Blanc	0.23	108.1	143.9	-	-
	500	0.11	168.1	134.1	0.52	52
40 °C	Blanc	0.53	100.1	164.2	-	-
	500	0.27	232.3	233.7	0.49	49

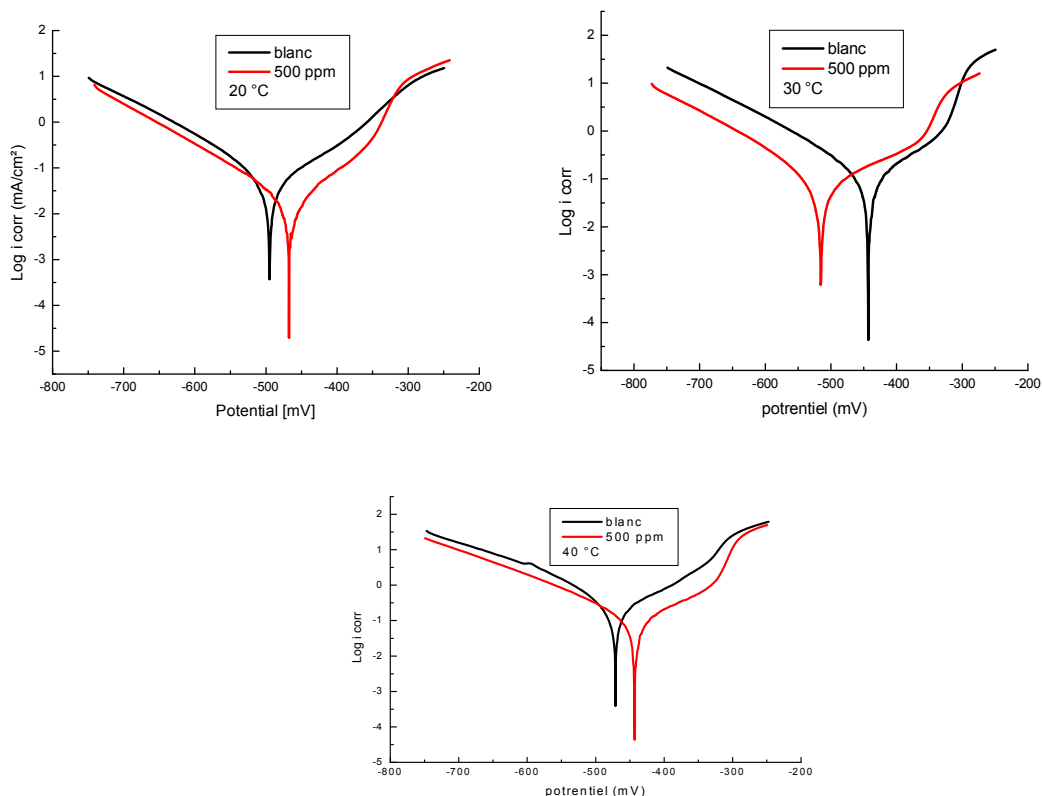


Figure [III .18] : Courbes de polarisation obtenues pour différentes températures dans La solution de 1M HCl sans et avec l’ajout de 500 ppm de l’EACD

Tableau [III .12]: Résultats des essais d’impédance électrochimique dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l’ajout de 500 ppm de l’EACD

T °C	C (ppm)	Rtc (Ω cm ²)	Cdc (μ F cm-2)	θ	EI_{imp} (%)
20 °C	blanc	251.9	99.8	-	-
	500	767	51.8	0.67	67
30 °C	Blanc	160	198.8	-	-
	500	480	53	0.66	66
40 °C	Blanc	58.9	199	-	-
	500	158.5	178	0.62	62

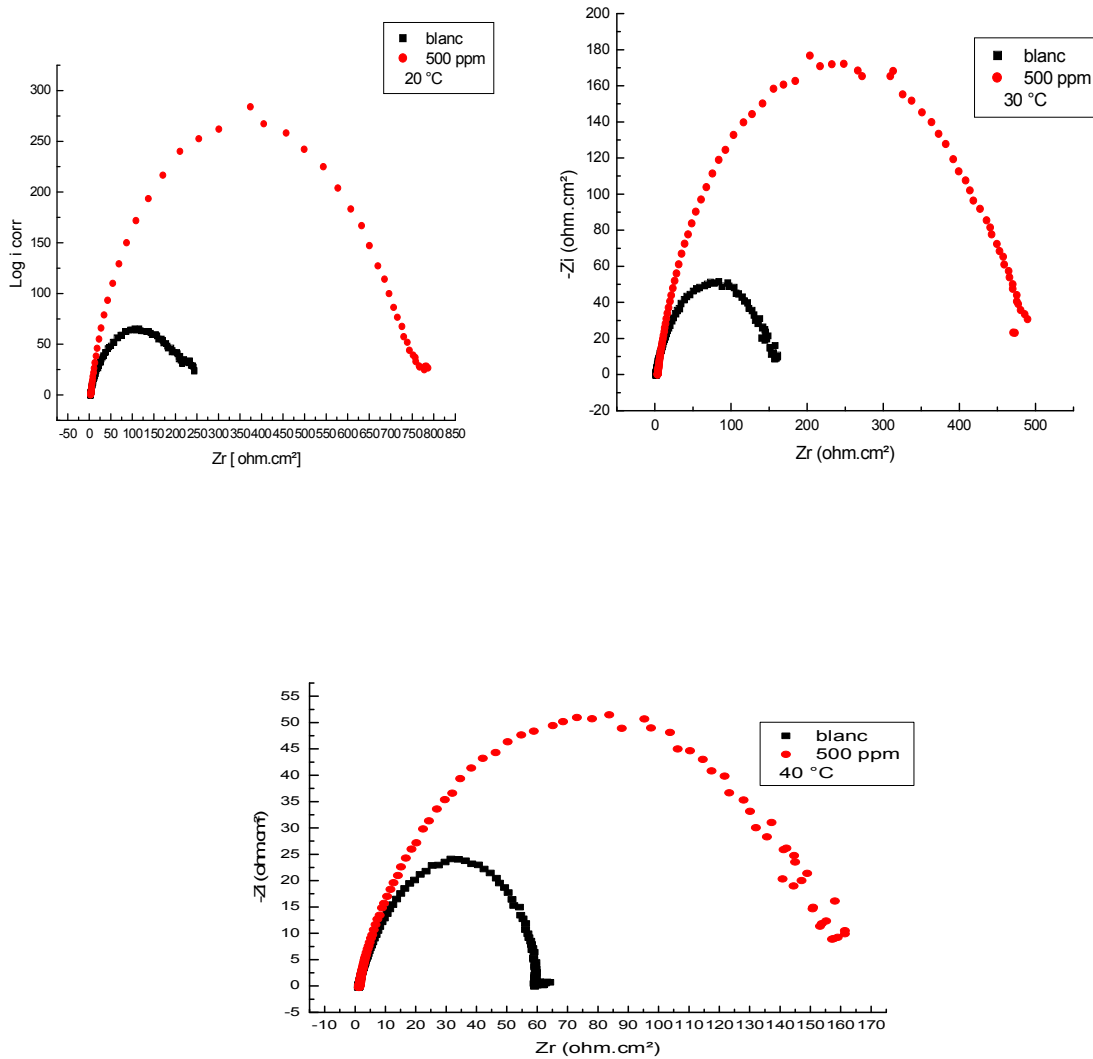


Figure [III .19] : Courbes de S.I.E obtenues pour les températures (20, 30 et 40) °C dans la solution de 1M HCl sans et avec l'ajout de 500 ppm de l'EACD

L'examen des résultats présentés ci-dessus, permet de faire les constatations suivantes :

- ✚ En absence et en présence de l'EACD, le comportement électrochimique de l'acier dépend de la température de la solution.
- ✚ A la température de 40 °C, une résistance de polarisation minimale de l'ordre de **58.90 Ohm.cm²** et une capacité de double couche maximale de l'ordre de **199 μF.cm⁻²**,
- ✚ l'efficacité inhibitrice passe de la valeur de l'ordre **67%** à 20 °C à une valeur de **62%** à 40 °C.
- ✚ la résistance de transfert de charge, diminue lorsque la température augmente. Ce constat confirme la physisorption des molécules de l'EACD [29- 31].

La Figure [III .18] présentent les diagrammes d'impédance obtenus pour les Températures (20, 30 et 40 °C), montrant une allure des diagrammes qui ne sont pas modifiée par la température, néanmoins la taille de la boucle capacitive diminuent en augmentant la température. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation.

III.5. Etude comparative de l'influence de la concentration en inhibiteur des trois méthodes d'analyse

La variation de l'efficacité inhibitrice de *Daucus aureus Desf.* sur l'acier en fonction de la concentration en milieu HCl 1M des différentes méthodes est illustrée par la figure III .20. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par gravimétrie, courbe de polarisation et celle issues des mesures d'impédance.

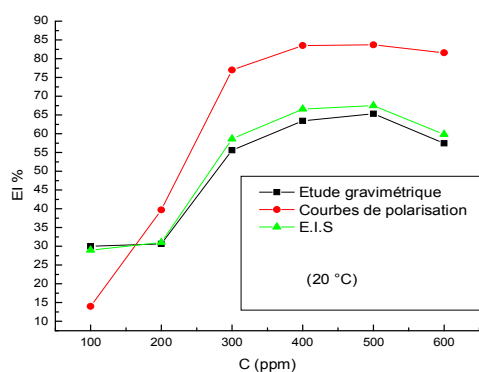


Figure [III .20] : Efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques dans la solution 1M HCl et à différentes concentrations de l'EACD et à 20 °C

Reference bibliographie

- [1] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh, *Arab J chem*, (2011).
- [2] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, *mater. chem. Phys*, 141, (2013), 240.
- [3] A.S. Yaro, A.A. Khadom, R.K. Wael, *Alex. Eng. J*, 52, (2013), 129.
- [4] L. Li, X. Zhang, J. Lei, *corrossci*, 63, 7, (2012), 82-90. [5] V. PANCHAL, A. PATEL, N. SHAH. *ZASTITAMATERIJALA*, 53, (2012), 15-28
- [6] A. El Bribri, A. M. Tabyaouia, B. Tabyaouia, H. El Attaric, F. Bentiss, *mater chem. phys.* 141 (2013) 240-247.
- [7] A.S. Yaro, Khadom AA, Wael RK, *alexeng j*, 52, (2013), 129-135.
- [8] M. Hazwan Hussin, M. Jain Kassim, N.N. Razali, N.H. Dahon, D. Nasshorudin *Arabian Journal of Chemistry*, 9, (2016), 616–624.
- [9] K. S. Shaju, K. Joby Thomas, Vinod P. Raphael, Aby Paul. *Hindawi Publishing Corporation*. 820548, (2013), 1-8.
- [10] M.A. Deyab, S.S. A. El-Rehim, *J tai instchemeng*, (2013) .
- [11] M.H. Hussin, M.J. Kassim, *mater chem. phys*, 125 (2011) , 461–468.
- [12] : A. Hamdy, NSh El-Gendy; *Egypt. J. Petr*, 2013, 22, 17.
- [13] : M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, *Corros. Sci*, 2011, 53, 687.
- [14] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khyatkashani, *mater. chem. phys*, 131 (2012), 621-633.
- [15] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh, *Arab J chem*, (2011).
- [16] A. Singh, V. K. Singh, And M. A. Quraishi, *int. j. corros.* doi/10.1155/2010/275983.
- [17] O. Rodovici, *ann. univ. ferrara (italie)*, 178, (1965).
- [18] P. Bommersbach,, thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de lyon,

(2005).

[19] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Mater. Lett.* 61, (2007), 3287.

[20] M. Lebrini, M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, *CorrosSci*, 53, (2011), 687–695.

[21] M. Behpour, M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, *Mater ChemPhys*, 131 (2012), 621–633.

[22] H. Hazwan, M. Jain Kassim, N.N. Razali, N.H. Dahon, D. Nasshorudin. *Arabian Journal of Chemistry*, 9-1, (2016), 616–624

[23] M. Bobina, A. Kellenberger, JP Millet, C. Muntean, *CorrosSci*, 69 (2013), 389–395.

[24] K. Morakchi¹, A. Hamel², A. Zazoua¹ et R. Kherrat² *Revue des Energies Renouvelables* 11-3, (2008), 357 – 362.

[25] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corrossci*, 42 (2000) 127-146.

[26] A. Fouda, A. Eldesoky, A. El-Sonbati, S. Salam, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 1867–1891.

[27] A. Fouda, F. El-TaibHeakal, M. Radwan, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 391–402.

[28] K. Emregu, M. Hayvali, *Corros. Sci.* 48 (2006) 797–812.

[29] : M. H. G, 2011. Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L –X60 en milieu CO₂, Thèse de doctorat de l'université de toulouse.

[30] : J. C. daRoha, J. A. da Cunha Ponciano Gomes, E. D'Elai, 2010, *Corros, Sci*, 52, 2341.

[31] : Laamar My Rachid, 2010, *Les Technologies de laboratoire*, N° 20.

*CONCLUSION
GENERALE*

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons suivi les propriétés inhibitrices de L'EACD sur la corrosion de l'acier BG16MnCr5 et d'autre part activité antioxydante. L'étude a été réalisée dans un milieu acide chlorhydrique 1M. L'évaluation des propriétés inhibitrices de L'EACD à été effectuée par différentes techniques, activité antioxydante, gravimétrie, les courbes de polarisations et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les différents résultats obtenus ont permis de cité les points suivants :

- ✚ Le DPPH (1,1Diphényl2picrylhydrazyl) : La concentration inhibitrice à 50 % (IC_{50}) de l'EACD est égale à **0.00539 mg/l**.
- ✚ L'étude gravimétrique montre que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité croît avec la concentration jusqu'à 500 ppm, et atteint une valeur maximale de 67.47% pendant un temps d'immersion 1h à 20 °C.
- ✚ L'inhibiteur agit par adsorption sur la surface métallique, cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir
- ✚ Le tracé des courbes de polarisations montre que l'extrait de la plante joue le rôle d'un inhibiteur mixte.
- ✚ Les courbes de la S.I.E montrent l'augmentation de la taille du spectre d'impédance et par conséquent augmentation de la résistance de polarisation lorsque la concentration en inhibiteur augmente. Preuve de la formation d'une couche protectrice.
- ✚ La valeur négative de l'énergie d'adsorption (ΔG_{ads}) indique que le processus d'adsorption spontané.
- ✚ La valeur calculée de l'énergie libre met en évidence la nature physique de l'adsorption.
- ✚ L'EACD présente un caractère d'inhibition mixte et agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier.
- ✚ Les densités du courant de corrosion augmentent avec l'accroissement de la température, cette dernière provoque une diminution de la résistance de transfert de charge et l'augmentation de la capacité du double couche de l'interface métal/solution.
- ✚ Une bonne concordance des valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir des trois techniques étudiées (gravimétrie, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance électrochimique)