



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la

Recherche Scientifique

Université Larbi Tébessi -Tébessa-

Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la

Nature et de la Vie

Département : Sciences de la Matière



N d'ordre :.....

Série :.....

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en sciences

Option : *Chimie*

Thème

Etude par techniques électrochimiques et non électrochimiques du pouvoir inhibiteur des extraits d'une plante de la flore Algérienne sur un acier au carbone dans un milieu acide sous l'effet de la température

Présentée par :

El hassasna Souhir

Devant le jury

Kalla Ali	M.C. A	Université de Tébessa	Président
Harkati Brahim	Professeur	Université de Tébessa	Rapporteur
Akkal Saleh	Professeur	Université de Constantine 1	Examineur
Laouar Hocine	Professeur	Université de Sétif 1	Examineur
Abbaz Tahar	Professeur	Université de Souk Ahras	Examineur
Bougessa Sabrina	M.C. A	Université de Tébessa	Examineur

Soutenue

Le 20/03/2022

Dédicaces

À la mémoire de ma très chère mère.

À mon très cher père

À Mon mari

À Mes frères et ma sœur

À Ma tante Yamina et mon oncle Rachid

À Mes enfants adorés Mouataz, Razane, Jad

À tous mes amies et collègues

Remerciements

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

Je veux tout d'abord remercier particulièrement mon directeur de thèse, **M. HARKATI BRAHIM** (Professeur à L'université de Tébessa) d'avoir accepté de m'encadrer et de m'avoir donné la chance de bénéficier de ses connaissances scientifiques et ses conseils, je lui adresse également mes remerciements distingués de m'avoir consacré son temps précieux, pour ses critiques constructives, son enthousiasme et ses qualités personnelles et professionnelles. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je remercie également **Pr. AKKAL SALIAH**, professeur à l'université de Constantine, **Pr. Laouar Hocine**, professeur à l'université Ferhat Abbas, Sétif, **Pr. Abbaz Tahar**, professeur à l'université de Souk Ahras, d'avoir accepté de juger mon travail.

J'adresse mes remerciements à **M. KALLA ALI**, maître de conférences à l'Université de Tébessa, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je souhaite également remercier **M^{me}. BOUGESSA SABRINA**, maître de conférences à l'université de Tébessa, pour l'honneur qu'elle m'avait fait en acceptant de juger ce travail.

المخلص

تمت دراسة التأثير المثبط للمستخلص النباتي للنباتين *Inula viscosa* و *O-ficus.indica* على تآكل الفولاذ في محلول من حمض الهيدروكلوريك 1 M عن طريق فقدان الوزن، التحليل الطيفي و المعاوقة الكهروكيميائية (EIS). تزداد كفاءة تثبيط التآكل عندما يزيد تركيز مستخلص النبات حتى 600 ppm لمستخلص بيوتانول وخلات الإيثيل للنبات *Inula viscosa* ، وإلى 400 ppm لمستخلص بيوتانول من نبات *O-ficus.indica* . تم دراسة تأثير درجة الحرارة على سلوك التآكل للفولاذ الطري في 1 M من حمض الهيدروكلوريك ، مع إضافة مستخلص نباتي في درجة حرارة من 20 إلى 50 درجة مئوية. يخضع امتزاز هذه المستخلصات النباتية على سطح الفولاذ الكربوني لميزان امتصاص Langmuir. للتحقق من الحساسية والقدرة على تمييز النشاط المضاد للأوكسدة للمستخلصات النباتية المختلفة، لهذا الغرض تم تحليل مستخلصين باستخدام الطرق التالية: 2،2-دي-فينيل-1-بيكريل هيدرازيل اختبار قدرة الكسح الجذري (DPPH) ، واختبار اختزال الحديدك (FRAP).

أخيرًا ، بدأنا دراسة نظرية لأربعة مركبات فلافونويد من نبات *Inula viscosa* للتنبؤ بالتفاعل الكيميائي والخصائص المثبطة لهذه الجزيئات المدروسة.

الكلمات المفتاحية : التآكل ، التثبيط ، EIS ، DPPH ، FRAP ، دراسة نظرية.

Résumé :

L'effet inhibiteur de l'extrait végétal des deux plantes *Inula viscosa* et *O-ficus.indica* sur la corrosion de l'acier doux dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 M a été étudié par la perte de poids, et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente lorsque la concentration d'extrait de plante augmente jusqu'à 600 ppm pour l'extrait de n-butanol et acétate d'éthyle pour la plante *Inula viscosa*, et de 400 ppm pour l'extrait n-butanol de la plante *O-ficus.indica*. L'effet de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M, avec addition d'extrait végétal a été étudié dans la plage de température 20–50 °C. Une analyse de surface (MEB) a également été réalisée pour établir la propriété anticorrosion de cet extrait végétal en solution HCl. L'adsorption de ces extraits végétaux sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Pour vérifier la sensibilité et la capacité à discriminer l'activité antioxydante de l'extrait d'espèces végétales différentes. Pour cela, deux extraits ont été analysés à l'aide des méthodes suivantes : essai de capacité de piégeage des radicaux 2,2-di-phényl-1-picrylhydrazyl (DPPH), essai de réduction ferrique (FRAP).

Enfin on a entamé une étude théorique pour quatre Flavonoïdes de la plante *Inula viscosa* pour prédire la réactivité chimique et la propriété inhibitrice de ces molécules étudiées.

Mot clé : Corrosion, inhibition, EIS, DPPH, FRAP, étude théorique.

Abstract

The inhibitory effect of the plant extract of the two plants *Inula viscosa* and *O-ficus.indica* on the corrosion of mild steel in an aqueous solution of 1 M hydrochloric acid was studied by weight loss, and spectroscopy. electrochemical impedance (EIS). The corrosion inhibition efficiency increases when the concentration of plant extract increases up to 600 ppm for the extract of n-butanol and ethyl acetate for the plant *Inula viscosa*, and to 400 ppm for the n-butanol extract from the *O-ficus.indica* plant. The effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel in 1 M HCl, with the addition of plant extract was investigated in the temperature range 20–50 ° C. Surface analysis (SEM) was also carried out to establish the anticorrosion property of this plant extract in HCl solution. The adsorption of these plant extracts on the surface of mild steel obeys the Langmuir adsorption isotherm. To check the sensitivity and the ability to discriminate the antioxidant activity of the extract from different plant species. For this, two extracts were analyzed using the following methods: 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical scavenging capacity test (DPPH), ferric reduction test (FRAP).

Finally, we started a theoretical study for four Flavonoids of the plant *Inula viscosa* to predict the chemical reactivity and the inhibitory property of these molecules studied.

Key word: Corrosion, inhibition, EIS, DPPH, FRAP, theoretical study

Listes des abréviations

C : Capacité (F)

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur (mg/mol)

CE : Contre-électrode

C_{dc} : Capacité de la double couche électrochimique (F)

D.C : Double couche

E_a : Energie d'activation (kJ.mol⁻¹)

E_{corr} : Potentiel de corrosion (V)

EI : L'efficacité inhibitrice (%)

ECS : Electrode de calomel saturé

ET : Electrode de travail

I_{corr} : Densité de courant de corrosion (A.cm⁻²)

I_{inh} : Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur (A.cm⁻²)

K_{ads} : Constante d'adsorption

MEB : Microscopie électronique à balayage

Q : Charge électrostatique

Q_{ads} : Chaleur d'adsorption (kJ.mol⁻¹)

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

R_p : Résistance de polarisation (Ω)

R_{tc} : Résistance de transfert de charge (Ω)

S: Surface (cm⁻²).

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique

t: Temps d'immersion (h)

T : Température (K)

W : Impédance de Warburg

V_{corr} : La vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur ($\text{mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)

V_{inh} : La vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur ($\text{mg.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$)

Z_{Re} : Partie réelle de l'impédance électrochimique (Ω)

Z_{im} : Partie imaginaire de l'impédance électrochimique (Ω)

β_c : Coefficient de Tafel cathodique

β_a : Coefficient de Tafel anodique

ΔE : Amplitude

ΔG_{ads} : Enthalpie libre d'adsorption (kJ.mol^{-1})

ΔH_a : Enthalpie d'activation (kJ.mol^{-1})

Δm : Perte de masse (mg)

ε : Constante diélectrique

θ : Taux de recouvrement

EBIV : Extrait butanolique de la plante *Inula viscosa*

EBOFI : Extrait butanolique de la plante *O ficus.indica*

EAIV : Extrait acétate d'éthyle pour la plante *Inula viscosa*

SET : Single electron transfer

HAT : Hydrogen atom transfer

HOMO : Highest occupied molecular orbital

LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital

Liste des figures

Chapitre I :	Synthèse bibliographique	
Figure I.1 :	Corrosion par piqûres	07
Figure I.2 :	Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre	07
Figure I.3 :	Représentation schématique d'une pile de corrosion	08
Figure I.4 :	Corrosion intergranulaire	09
Figure I.5 :	Corrosion sélective	09
Figure I.6 :	Corrosion caverneuse	10
Figure I.7 :	Corrosion filiforme	10
Figure I.8 :	Corrosion sous contrainte	11
Chapitre II :	Techniques expérimentales et matériaux	
Figure II. 1 :	La plante <i>Inula viscosa</i>	25
Figure II. 2 :	La plante <i>Opuntia ficus-indica</i>	29
Figure II. 3 :	Dispositif pour les mesures gravimétriques	33
Figure II. 4 :	Le dispositif utilisé : Un montage à 3 électrodes, ET : Electrode de travail, ER : Electrode de référence et CE : contre électrode	36
Figure II. 5 :	Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.	37
Figure II. 6 :	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	38
Figure II. 7 :	Courbe de polarisation.	39
Figure II. 8 :	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	40
Figure II. 9 :	Schéma de la réaction de test FRAP (Ferric reducing antioxidant power)	43
Chapitre III	Résultats & Discussions	
Figure III. 1 :	Histogramme représentatif de la teneur en flavonoïdes en mg EQ/g des phases de la plante <i>d'Inula viscosa</i> .	52
Figure III. 2 :	Histogramme représentatif du pourcentage de piégeage du radical (DPPH) de la plante <i>Inula viscosa</i> .	54

Figure III. 3 :	Isothermes pour l'adsorption d'extrait n-butanolique d' <i>Inula viscosa</i> à la surface du carbone acier dans 1M HCl avec méthode de mesure de polarisation.	57
Figure III. 4 :	La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température.	59
Figure III. 5 :	Présentation du tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante <i>Inula viscosa</i> dans la solution 1M HCl à température 20 °C.	61
Figure III. 6 :	Présentation du tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante <i>Inula viscosa</i> dans la solution 1M HCl à température 30 °C.	61
Figure III. 7 :	Présentation du tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante <i>Inula viscosa</i> dans la solution 1MHCl à température 40 °C.	61
Figure III. 8 :	Présentation du tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante <i>Inula viscosa</i> dans la solution 1M HCl à température 50 °C.	62
Figure III. 9 :	Présentation du tracé des courbes d'impédance en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante <i>Inula viscosa</i> dans la solution 1M HCl à température 20 °C.	65
Figure III. 10 :	Présentation du tracé des courbes d'impédance en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante <i>Inula viscosa</i> dans la solution 1M HCl à température 30 °C.	65
Figure III. 11 :	Présentation du tracé des courbes d'impédance en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante <i>Inula viscosa</i> dans la solution 1M HCl à température 40 °C.	65
Figure III. 12 :	Présentation du tracé des courbes d'impédance en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante <i>Inula viscosa</i> dans la solution 1M HCl à température 50 °C.	66
Figure III. 13 :	Structures optimiser pour les différents Flavs.	69
Figure III. 14 :	L'orbitale moléculaire frontière des structures optimisées.	71
Figure III. 15 :	Les surfaces de potentiel électrostatique moléculaire des molécules optimisées.	73
Figure III. 16 :	La répartition des charges ESP présentées par couleurs.	73

Figure III. 17 :	Morphologie de la surface de l'acier doux immergé dans HCL (1N) pendant 24 heures d'immersion : (a) en l'absence d'inhibiteur, (b) en présence d'inhibiteur (extrait n-butanolique).	74
Figure III. 18 :	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'EAIV dans la solution 1 M HCl différentes températures.	75
Figure III. 19 :	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration EAIV dans la solution HCl 1 M à différentes températures.	76
Figure III. 20 :	Isotherme d'adsorption de Langmuir opté pour l'EAIV sur la surface de l'acier API 5 L G. B en considérant la variation du taux de recouvrement ($\frac{C}{\theta}$) en fonction de (C) tracé pour des différentes températures.	77
Figure III. 21 :	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température.	79
Figure III. 22 :	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température.	80
Figure III. 23 :	Tracé d'Arrhenius de ($\ln \frac{V_{corr}}{T}$) en fonction de $\frac{1}{T}$ en absence et en présence de l'EAIV.	82
Figure III. 24 :	Variation de ΔE_a° et ΔH_a° en fonction de la concentration de l'EAIV.	82
Figure III. 25 :	Courbes de polarisation de l'acier dans la solution à 1 M HCl à différentes concentrations de l'EAIV a 20 °C.	84
Figure III. 26 :	Impédance électrochimique de l'acier AP I 5 L G-B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'EAIV (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20 °C.	86
Figure III. 27 :	Courbes de polarisation obtenues pour différentes température dans la solution HCl 1M sans et avec l'ajout de 600 mg. L ⁻¹ de l'EAIV.	88
Figure III. 28 :	Courbes de E.I.S obtenues pour différentes températures (20, 30 et 40) °C dans HCl 1M sans et avec l'ajout de 600 mg. L ⁻¹ de l'EAIV.	89
Figure III. 29 :	Pouvoir réducteur des phases	91
Figure III. 30 :	Evaluation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'EBOFI dans la solution HCl 1M à différentes	93

températures.

- Figure III. 31 :** Evaluation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'EBOFI dans la solution HCl 1M à différentes températures. 93
- Figure III. 32 :** Variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration. 93
- Figure III. 33 :** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'EBOFI sur la surface de l'acier APLI5 G-B dans la solution HCL 1 M à différentes températures. 94
- Figure III. 34 :** Variation de la constante d'adsorption ($\ln K_{ads}$) en fonction de l'inverse de la température. 95
- Figure III. 35 :** Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier APLI5 dans un milieu acide chlorhydrique HCl 1M, sans et avec différentes concentrations du l'EBOFI. 96
- Figures III. 36 :** Courbes de polarisation Tafel de l'acier APLI5 grade B dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du l'EBOFI. 97
- Figures III. 37 :** Structure de la kinase (2HCK). 99
- Figures III. 38 :** Les interactions entre les résidus du site actif de 2HCK-quercétine 101
- Figures III. 39 :** Les poses de liaison supérieure obtenue par des simulations de Docking moléculaire pour les cinq poses formées et générées par le ligand L1. 102
- Figures III. 40 :** Les poses de liaison supérieure obtenue par des simulations de docking moléculaire pour les Cinq poses formées et générées par le ligand L2. 103

Liste des tableaux

Chapitre I :	Synthèse bibliographique	
Tableau I. 1 :	Différences entre l'adsorption chimique et physique.	17
Chapitre II :	Techniques expérimentales et matériaux	
Tableau II. 1 :	Taxonomie de la plante <i>Inula visosa</i> .	26
Tableau II. 2 :	Caractéristiques de la plante <i>Inula viscosa</i> .	26
Tableau II. 3 :	Structures chimiques des flavonoïdes isolés d' <i>Inula viscosa</i> .	28
Tableau II. 4 :	Caractéristiques de la plante <i>O. ficus-indica</i>	29
Tableau II. 5 :	Taxonomie de la plante <i>O. ficus-indica</i>	29
Tableau II. 6 :	Composition chimique de l'acier API 5 L Gr – B.	31
Chapitre III :	Résultats & Discussions	
Tableau III. 1 :	Evaluation quantitative des flavonoïdes des extraits d' <i>Inula viscosa</i>	52
Tableau III. 2 :	Résultats d'absorbance de DPPH	54
Tableau III. 3 :	Résultats du pouvoir antiradicalaire.	55
Tableau III. 4 :	Coefficient de corrélation.	57
Tableau III. 5 :	Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de l'EBIV sur la surface de l'acier API 5 L Gr – B.	59
Tableau III. 6 :	Paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de l'EBIV sur la surface de l'acier grade API 5 L Gr – B.	60
Tableau III. 7 :	Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier API 5 L Gr – B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de la phase butanolique à températures 20 °C.	62
Tableau III. 8 :	Paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L Gr – B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de la phase butanolique à températures 30 °C.	63
Tableau III. 09 :	Paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L Gr – B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de la phase butanolique à températures 40 °C.	63
Tableau III. 10 :	Paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L Gr – B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de la phase	63

butanolique à températures 50 °C.

Tableau III. 11 :	Les valeurs de l'efficacité inhibitrice avec 600 ppm de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.	64
Tableau III. 12 :	Résultat de l'essai d'impédance électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de la phase butanolique à température 20 °C.	66
Tableau III. 13 :	Résultat de l'essai d'impédance électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier API 5 L Gr – B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de la phase butanolique à différentes température (30, 40 et 50 °C) .	67
Tableau III. 14 :	L'énergie de stabilisation E et le moment dipolaire calculés pour les flavonoïdes.	68
Tableau III. 15 :	Les descripteurs de réactivité chimique calculés de différents Flavs par B3LYP \ 6-31G (d, p).	70
Tableau III. 16 :	L'ESP et les charges atomiques NBO des différents Flavs.	72
Tableau III. 17 :	Influence de la concentration d'EAIV sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20–50) °C.	75
Tableau III. 18 :	Coefficient de corrélation	77
Tableau III. 19 :	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EAIV sur la surface de l'acier API 5 L G. B à différentes températures.	78
Tableau III. 20 :	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de EAIV sur la surface de l'acier API 5 L G. B dans la solution de 1M HCl.	79
Tableau III. 21 :	Présentation des paramètres d'activations relatifs à la dissolution de l'acier dans la solution.	81
Tableau III. 22 :	Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice décrivant le comportement à la corrosion de l'acier API 5 L G. B, dans 1M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de EAIV à la température 20 °C.	85
Tableau III. 23 :	Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier AP I 5 L G-B dans 1M HCl à 20 °C.	87
Tableau III. 24 :	Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité	88

inhibitrice de l'acier API5 L G B dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 600 ppm d'EAIV.

Tableau III. 25 :	Résultats des essais d'impédance électrochimique dans la solution 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout 600 mg. L ⁻¹ d'EAIV.	98
Tableau III. 26 :	Résultats d'absorbance de FRAP	91
Tableau III. 27 :	Influence de la concentration de l'EBOFI sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20 – 50 °C).	92
Tableau III. 28 :	Coefficients de corrélation.	94
Tableau III. 29 :	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EBOFI sur la surface de l'acier APLI5 G-B à différentes températures.	95
Tableau III. 30 :	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EBOFI sur la surface de l'acier APLI5 G-B dans la solution HCl 1M.	95
Tableau III. 31 :	Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier APLI5 grade B sans et avec l'ajout de l'EBOFI.	96
Tableau III. 32 :	Les paramètres électrochimiques, taux de recouvrements et l'efficacité inhibitrice de l'acier APLI5 grade B dans HCl 1M sans et avec l'ajout des différentes concentrations de l'EBOFI.	98
Tableau III. 33 :	Propriété de l'enzyme pdb : 2HCK	99
Tableau III. 34 :	Quelques propriétés chimiques des ligands	100
Tableau III. 35 :	Volume et surface de cinq cavités détectées	100
Tableau III. 36 :	Distances stériques entre les résidus de site actif et les atomes du ligand de référence.	101
Tableau III. 37 :	Résultats du Docking pour les 5 positions de ligand L1 avec la kinase dans le site actif.	103
Tableau III. 38 :	Résultats du Docking pour les 5 position de ligand L2 avec la kinase dans le site actif.	104
Tableau III. 39 :	Résultats du Docking pour ligand de référence avec la kinase dans le site actif.	104
Tableau III. 40 :	Distances stériques entre les résidus de site actif et les atomes de ligand L1.	105
Tableau III. 41 :	Distances stériques entre les résidus de site actif et les atomes de ligand L2.	105

Table des matières

الملخص.....	i
Liste des abréviations.....	ii
Liste des figures.....	iii
Liste des tableaux.....	v
INTRODUCTION	01
Références bibliographiques	03
Chapitre I	
I Synthèse bibliographique.....	05
I.1 Généralité sur la corrosion.....	05
I.1.1 Introduction.....	05
I.1.2 Types de corrosion.....	06
I.1.3 Formes de corrosion.....	07
I.1.4 Contrôle de la corrosion à l'aide de la méthode de stabilisation du pH	11
I.2 Inhibiteurs de corrosion.....	11
I.2.1 Inhibiteur chimique.....	12
I.2.2 Efficacité d'inhibition.....	13
I.2.3 Inhibiteurs naturels.....	14
I.2.4 Inhibiteur de formation de film.....	15
I.2.5 Inhibiteur d'adsorption.....	16
I.2.6 Importance de l'inhibiteur de corrosion.....	17
I.2.7 Domaine d'emploi des inhibiteurs.....	18
I.3 Isotherme d'adsorption.....	18
Références bibliographiques	21
Chapitre II	
II Techniques expérimentales et matériaux	25
II.1 Description botanique de la plante <i>Inula viscosa</i>	25
II.1.1 Utilisation de la plante <i>Inula viscosa</i>	26
II.1.2 Flavonoïdes isolés d' <i>Inula viscosa</i>	27
II.2 Description botanique de la plante <i>O. ficus-indica</i>	28
II.2.1 Utilisation de l' <i>O. ficus-indica</i>	29
II.3 Techniques expérimentales & Matériaux.....	30
II.3.1 Introduction	30
II.3.2 Matériaux.....	31
II.3.2.1 Acier.....	31
II.3.2.2 Electrolyte.....	31
II.3.3 Inhibiteurs utilisés.....	31
II.3.3.1 La récolte et le séchage de la plante.....	31
II.3.3.2 Fractionnement de l'extrait méthanolique.....	32
II.4 Techniques gravimétriques.....	32
II.4.1 Protocoles de la mesure gravimétrique.....	32
II.5 Techniques électrochimiques.....	34
II.5.1 Méthode stationnaire.....	35

II.5.1.1	Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	35
II.5.1.2	Courbes de polarisation.....	35
II.5.1.3	Méthode de Tafel.....	36
II.5.1.4	Résistance de polarisation.....	38
II.5.2	Méthode transitoire : La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	39
II.6	Technique d'analyse de surface utilisée.....	41
II.7	Méthodes de détermination de l'activité antioxydante.....	41
II.8	Macération et extraction.....	44
II.9	Modélisation moléculaire.....	44
	Références bibliographiques	48
	Chapitre III	
III	Résultats & Discussions.....	51
III.1	Caractérisation de l'action inhibitrice des extraits de la plante <i>Inula viscosa</i>	51
III.1.1	Extraits butanolique de la plante <i>Inula viscosa</i>	51
III.1.1.1	Dosages des flavonoïdes.....	51
III.1.1.2	Test d'activité antioxydante (DPPH) pour l'extrait de la plante <i>Inula viscosa</i>	53
III.1.2	Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait n-butanol de la plante <i>Inula viscosa</i> sur la corrosion de l'acier APLI 5 Gr-B dans le milieu 1M HCl.....	55
III.1.2.1	Electrolyte.....	55
III.1.2.2	Isotherme d'adsorption pour l'extrait n-butanol.....	55
III.1.2.3	Mécanisme d'adsorption de pour l'extrait butanolique	58
III.1.2.4	Etude électrochimique.....	60
III.1.2.5	Etude théorique pour quatre flavonoïdes de la plante <i>Inula viscosa</i>	68
III.1.2.6	Analyse de surface par microscopie électronique à balayage.....	74
III.1.3	Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait d'acétate d'éthyle de la plante <i>Inula viscosa</i> sur la corrosion de l'acier APLI 5 Gr-B dans le milieu 1M HCl.....	74
III.1.3.1	Méthode gravimétrique pour l'extrait de l'acétate d'éthyle.....	74
III.1.3.2	Isotherme d'adsorption pour l'extrait acétate d'éthyle.....	76
III.1.3.3	Mécanisme d'adsorption de l'EAIIV pour la plante <i>Inula viscosa</i>	77
III.1.3.4	Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier APLI5 Grade-B dans la l'HCl 1 M Pour EAIV.....	80
III.1.3.5	Techniques électrochimiques.....	83
III.2	Caractérisation biologique et électrochimique de l'extrait de la plante <i>O. ficus-indica</i>	90
III.2.1	Réduction du fer : FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power)	90
III.2.2	L'effet de l'extrait butanolique de la plante <i>O ficus-indica</i> sur le comportement électrochimique de l'acier APLI5 Grade-B dans le milieu acide HCl 1M de l'EBOFI	92
III.2.2.1	Etude gravimétrique.....	92
III.2.2.2	Etude électrochimiques	96
III.3	Résultats de Dockings moléculaires.....	98
	Références bibliographiques	107
	Conclusion générale	113



Introduction

Générale



Introduction générale

Les solutions acides sont généralement utilisées pour éliminer le tartre et la rouille indésirables dans plusieurs procédés industriels. Ainsi, en ce qui concerne le décapage des métaux, le recours aux acides chlorhydrique et sulfurique a été choisi [1]. Les inhibiteurs de corrosion sont largement employés dans l'industrie pour prévenir ou réduire les taux de corrosion des matériaux métalliques dans ces milieux acides. Une inhibition de la corrosion est une substance qui abaisse le taux de corrosion après avoir été ajoutée à un important nombre de conditions corrosives [2].

En raison de la nature toxique et du coût élevé de certains produits chimiques actuellement employés, il est nécessaire de développer des inhibiteurs écologiques moins coûteux. Ces produits peuvent être considérés comme une bonne source à cet effet. Le remplacement possible de bon nombre de produits chimiques coûteux, comme inhibiteurs de corrosion pour le métal doux, dans le processus de nettoyage acide par des substances naturelles d'origine végétale, a été étudié par Hosary et Saleh [3]. Les produits naturels d'origine végétale contiennent de différents composés organiques (par ex. alcaloïdes, tanins, pigments, acides organiques et aminés) et la plupart sont connus pour leur action inhibitrice. Les composés organiques servent souvent à protéger le métal contre la corrosion comme inhibiteurs dans les milieux acides [4-5]. Ont fait l'objet d'attention particulière pour leurs capacités d'inhibition efficaces du métal. Hétéroatome, par exemple, N et S, deviennent généralement le centre actif. Lorsque le métal est immergé dans la solution inhibitrice, les atomes N et S donnent des électrons à paires électroniques aux orbitales inoccupées de l'atome métallique, Des liaisons solides et stables se forment entre l'inhibiteur et la surface métallique pendant le processus d'auto assemblage.

Les caractéristiques d'inhibition de la corrosion de plusieurs substances sont directement associées à l'absorption, des phénomènes qui peuvent suivre de différents types d'isothermes comme ceux de Temkin, Langmuir, Freundlich et Frumkin qui ont été employés pour réduire cette corrosion par l'absorption, sur les électrodes en acier [6].

Le principal objectif de cette étude approfondie est d'élargir le champ de certaines propriétés hautement inhibitrices de quelques extraits verts à utiliser comme inhibiteurs de corrosion, le recours à des plantes dans l'extraction des inhibiteurs verts sont *Inula viscosa* et *O.ficus-indica*, ces inhibiteurs sont à évaluer pour trouver les propriétés inhibitrices sur l'acier dans l'acide chlorhydrique. Des études de la littérature sont menées dans ce domaine ; cependant, rares sont celles qui ont été menées de manière approfondie et dans diverses conditions.

L'enquête est également à approfondir afin de comprendre l'effet de la température sur les propriétés inhibitrices de ces inhibiteurs verts en utilisant des méthodes de perte de poids, d'impédance, de balayage cyclique et de polarisation potentiostatique.

Une simulation théorique combinant l'efficacité inhibitrice issue des différentes méthodes et les structures moléculaires de l'extrait de l'acétate d'éthyle pour la plante *Inula viscosa* a été établie. Une bonne corrélation entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux a été obtenue. Ces calculs montrent que ces extraits ont des structures moléculaires intéressantes pour inhiber le processus corrosif. En plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale comportant des perspectives, ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre contient une introduction sur le phénomène de corrosion et la corrosion d'acier doux et son importance. Il contient une brève idée de la corrosion naturelle substances inhibitrices et inhibition de la corrosion de l'acier doux en utilisant des extraits de plantes naturelles.
- Les procédures expérimentales ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail sont exposées dans le chapitre II.
- Dans Le troisième chapitre les résultats préliminaires des travaux expérimentaux sont discutés en détail avec les analyses de surfaces ainsi que les résultats de l'étude théorique.

Références bibliographiques

- [1] Chauhan, L. R., & Gunasekaran, G. (2007). Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium. *Corrosion science*, 49(3), 1143-1161.
- [2] Morales-Gil, P., Negrón-Silva, G., Romero-Romo, M., Ángeles-Chávez, C., & Palomar-Pardavé, M. (2004). Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M H₂SO₄ aqueous solution using heterocyclic organic molecules. *Electrochimica acta*, 49(26), 4733-4741.
- [3] R. Hosory, H. Solen, *Corros. Eng.* 1984, 1, 63-74.
- [4] TrabANELLI, G. (1991). 1991 Whitney award lecture: inhibitors—an old remedy for a new challenge. *Corrosion*, 47(6), 410-419.
- [5] Vračar, L. M., & Dražić, D. M. (2002). Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid. *Corrosion Science*, 44(8), 1669-1680.
- [6] Ouici, H. B., Benali, O., Harek, Y., & Selles, C. (2012). Inhibition de la corrosion d'un acier doux par le 5-(3-methoxyphenyl)-1,2,4-triazole 3-thione mptt dans une solution d'acide chlorhydrique. In *3ème Conférence Internationale sur le Soudage, le CND et l'Industrie des Matériaux et Alliages (IC-WNDT-MI'12)*. Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CSC).



Chapitre I

Synthèse bibliographique



I. Synthèse bibliographique

I.1 Généralité sur la corrosion

I.1.1 Introduction

De nombreux métaux et alliages de structure peuvent subir un phénomène de surface appelé corrosion. Ce phénomène apparaît chaque fois que ces métaux et alliages sont soumis à une attaque de son environnement. De tels environnements sont l'air, l'eau, le sol ou tout autre milieu corrosif pouvant provoquer cette attaque. Une réaction du métal avec son environnement pour produire un composé plus stable provoque la corrosion de ce métal [1].

La corrosion est généralement définie comme l'usure des métaux due à des réactions chimiques, mais dans un sens plus scientifique, il s'agit d'une interaction physiochimique entre tout métal exposé et son oxygène environnant qui entraîne la formation d'un oxyde et de sels. Il apparaît sous forme de rouille, comme la gravure ou la coloration. La rouille est le résultat d'une combinaison entre le fer, l'eau et l'oxygène et se forme généralement si l'humidité est supérieure à 30% [1]. La rouille est scientifiquement connue sous le nom de métal oxydé, ce qui signifie qu'elle se produit lorsque nous avons un long contact entre l'air et le métal pour former un oxyde.

La corrosion métallique est un effet important qui doit être étudié pour différentes raisons. Les milieux corrodés sont plus disponibles qu'auparavant en raison de la pollution de l'eau et de l'air. De plus, le pétrole et le gaz sont toujours les principales sources d'énergie et sont généralement produits et stimulés à l'aide de milieux hautement acides et de boue érosive. De plus, le vaste développement technologique, dans la plupart des cas, dépend de divers types de métaux. Les métaux utilisés dans les industries liées au domaine de l'énergie nucléaire ou de la production d'énergie en général sont très coûteux, et leur remplacement une fois qu'ils se corrodent est très coûteux.

I.1.2 Les types de corrosion

De nombreuses industries sont menacées par la corrosion, comme les industries de traitement chimique des réservoirs en acier inoxydable, des pipelines et des joints à brides. De plus, la production d'énergie nucléaire et les industries pétrolières et gazières sont fortement affectées.

Partout dans le monde, des méthodes sont utilisées pour réduire l'activité des surfaces exposées à l'oxygène environnant dans l'air, les approvisionnements en eau et / ou tout milieu corrosif ; c'est parce que la corrosion est un problème industriel et économique pour les populations et les sociétés humaines. En 2002, l'administration fédérale des États-Unis a publié une percée d'une étude de deux ans sur les coûts directs de la corrosion métallique dans tous les secteurs industriels des États, en commençant par les infrastructures et les transports et en terminant par la production et la fabrication. Les résultats de l'étude ont montré que le coût annuel total de la corrosion aux États-Unis est d'environ 276 milliards de dollars et augmente chaque année [2].

La corrosion peut se développer suivant différents processus induisant plusieurs types de corrosion [3] :

1. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

2. Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Elle est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique telle que la dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué.

3. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

4. Corrosion accompagnée d'usure

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et uniforme sur la surface du métal, ils ralentissent la vitesse de corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains

points par une usure abrasive ou érosive, on a alors une accélération de la corrosion parce que la surface du métal est mise à nu.

I.1.3 Les formes de corrosion

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal [4,5].

a. Corrosion uniforme

Cette corrosion résulte du déplacement continu des régions d'anode et de cathode de la surface d'un métal en contact avec l'électrolyte et conduit à une attaque corrosive presque uniforme sur l'ensemble de la surface. Un exemple d'une telle corrosion est la rouille des tôles d'acier dans l'eau de mer [6].

Si le taux de perte de métal est connu, des allocations peuvent être faites dans la conception et la maintenance pour s'adapter à la corrosion. Bien qu'elle soit qualifiée de corrosion uniforme, elle se caractérise aussi par la perte de surface moyenne.

b. Corrosion par piqûres



Figure I.1. Corrosion par piqûres [7].

Les piqûres sont une attaque extrêmement localisée qui finit par provoquer des trous dans le métal (Figure I.1). C'est l'une des formes de corrosion les plus destructrices et insidieuses.

La corrosion par piqûres peut se produire lors de la présence de l'oxygène et un anion tel que le chlorure. Ce type de contact conduit à la reformation d'un film (film passivant) qui peut provoquer une rupture du métal si une haute pression est appliquée dessus. De plus, il peut former des trous, ou des piqûres, dans les tuyaux et alliages [8].

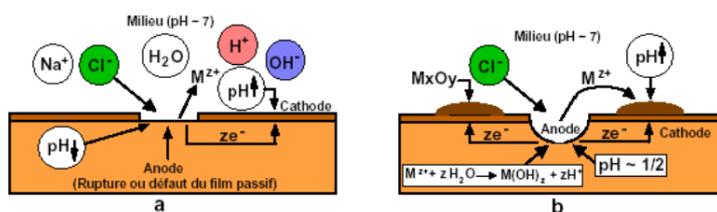


Figure I.2. Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.

c. Corrosion galvanique

Dans certains cas, la corrosion se produit lorsque deux métaux différents se contactent électriquement et sont immergés dans un électrolyte. C'est ce qu'on appelle la corrosion galvanique. Cela dépend de la présence d'une anode et d'un métal cathodique ; par exemple, le zinc pourrait être l'anode de l'acier. Cet acier se trouve dans de nombreux pipelines et navires de guerre, donc cette corrosion galvanique est un problème économique pour les industries marines [9].

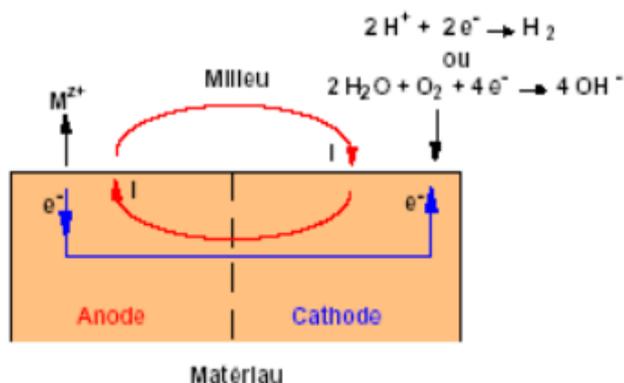


Figure I.3. Représentation schématique d'une pile de corrosion [10].

d. Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est un mode de corrosion structurale qui se propage dans le métal en attaquant soit les joints de grains, soit les zones adjacentes aux joints de grains (figure I. 4). Ce mode de corrosion résulte de la présence, aux joints de grains, d'une phase continue et anodique par rapport au cœur du grain [10, 11]. Cette phase peut être due à la présence de précipités intergranulaires anodiques comme les précipités Al_3Mg_2 présents dans les alliages de la série 5XXX ou à un appauvrissement d'éléments nobles à la périphérie du grain [12]. La corrosion intergranulaire se résume alors à un couplage galvanique entre le cœur du grain et la zone anodique. Elle apparaît lorsque la différence entre les potentiels des deux phases est d'au moins 50 à 100 mV ; le potentiel global de l'alliage est alors compris entre les potentiels des deux phases. Si le potentiel de l'échantillon est supérieur à celui de la phase la plus noble, il y a coexistence des phénomènes de corrosion intergranulaire et de corrosion par piqûre [13].

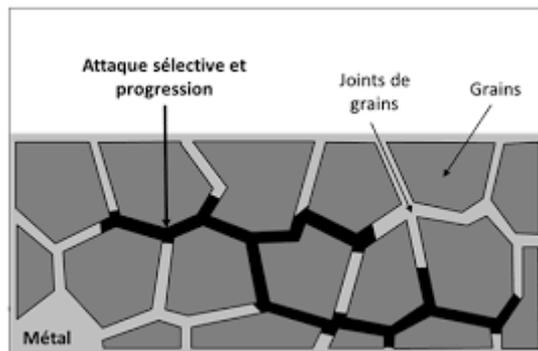


Figure I.4. Corrosion intergranulaire.

e. Corrosion sélective

Elle est très dangereuse parce qu'elle est indétectable. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance [13].



Figure I.5. Corrosion sélective.

f. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est une attaque localisée qui se produit lorsque des crevasses, formées par des joints rodés, ou zones de blindage partiel, sont exposées à des environnements corrosifs. Ces cellules résultantes sont référées en tant que cellules de concentration. Deux cas courants sont les cellules à oxygène et les cellules à ions métalliques. Les cellules de concentration d'oxygène se produisent lorsque la zone protégée est appauvrie en oxygène et la zone agit comme une anode par rapport à la région de l'oxyde (Figure I.6).

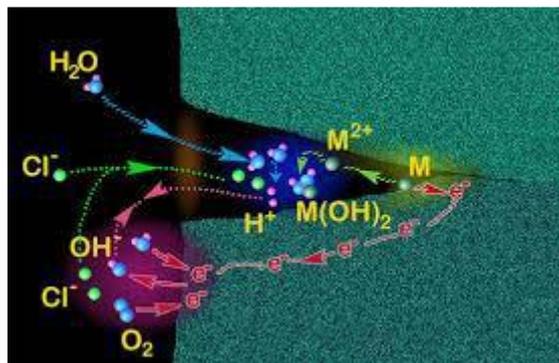


Figure I.6. Corrosion caverneuse [14].

g. Corrosion filiforme

Elle est souvent associée à la présence d'un revêtement protecteur (peinture, vernis,...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par des filaments émis dans toutes les directions, à partir des défauts du revêtement, qui peut affecter divers matériaux tels que le fer et l'aluminium lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères humides entre 20 °C et 30 °C. L'oxygène et l'eau sont les réactifs nécessaires au développement de la corrosion filiforme [15]. La présence d'ions agressifs tels que Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} favorise l'initiation de cette corrosion en développant une acidification locale. D'après les mesures du potentiel et du pH, le fil de corrosion filiforme est composé d'une tête contenant une solution aqueuse acide et d'une queue alcaline contenant des produits de corrosion. Les conditions alcalines favorisent le décollement du revêtement [16,17].



Figure I.7. Corrosion filiforme [18].

h. Corrosion sous contraintes

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Le processus se déroule en deux phases successives, d'initiation et de propagation. Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface, du milieu corrosif et de la température.

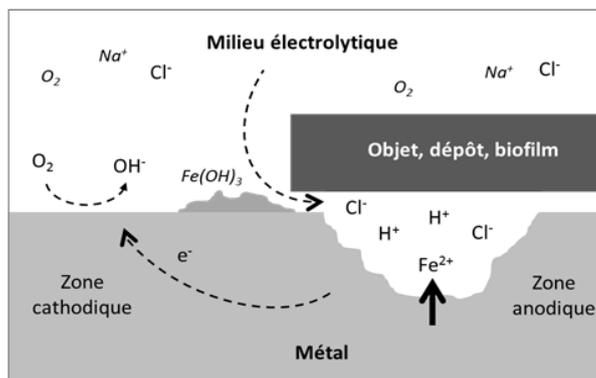


Figure I.8. Corrosion sous contrainte [19].

I.1.4 Contrôle de la corrosion à l'aide de la méthode de stabilisation du pH

Il a été expliqué que la vitesse de corrosion peut être réduite en présence de film protecteur de carbonate de Fer. L'une des méthodes de prévention de la corrosion qui utilise le pouvoir protecteur de ce film de corrosion est la stabilisation du pH. L'idée du pH la stabilisation consiste à obtenir des conditions qui favorisent la formation de fer protecteur film de carbonate. Lorsque le carbonate de fer protecteur se forme sur la surface de l'acier, il agit comme barrière de diffusion pour le transport de réactifs et de produits de corrosion qui régit la vitesse de corrosion [20]. Les caractéristiques du film de corrosion telles que la porosité, l'épaisseur et la composition sont déterminées par un processus de précipitation qui finira par affecter sa capacité de protection.

I.2 Inhibiteurs de corrosion

Au cours du processus d'évaluation des coûts de la corrosion, les scientifiques ont découvert diverses méthodes pour empêcher son apparition. Les méthodes comprenaient l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, chimiques ou naturels (inorganiques ou organiques). Lorsqu'ils sont ajoutés en petites quantités (généralement à des niveaux de ppm) à un fluide ou à un gaz, ils diminuent la vitesse de corrosion d'un métal ou d'un alliage. Ces inhibiteurs peuvent également être utilisés comme couche de peinture appliqués sur le métal. Cela a été conçu pour augmenter la capacité de protéger la sécurité humaine et l'environnement.

L'inhibition de la corrosion peut fonctionner de trois manières différentes [21] :

1. Le réactif forme un précipité ou une catalyse pour la formation d'une couche passive sur le métal ; des exemples sont l'ion hydroxyle, le phosphate, le carbonate et le silicate.
2. Les oxydants déplacent le potentiel de surface du métal dans le sens positif jusqu'à la zone passive. Cependant, si les oxydants ne sont pas disponibles en quantités suffisantes, la surface métallique restera dans la zone active.

3. Un réactif qui sera absorbé sur la surface métallique diminue la dissolution ou la réduction du métal.

Le filtrage des inhibiteurs est une première étape pour éliminer les candidats indésirables. Cela pourrait conduire à l'élimination de certains inhibiteurs qui peuvent bien fonctionner dans le milieu étudié. Cependant, l'objectif principal de l'élimination est que certains inhibiteurs fonctionnent mal dans quelques systèmes étudiés, et des sources limitées rendent presque impossible l'examen de tous les inhibiteurs possibles.

Lors du choix d'un inhibiteur, il faut rechercher :

1. La phase inhibitrice nécessaire (à l'état liquide ou à l'état solide)
2. Les propriétés physiques telles que les points de fusion ou de congélation
3. La solubilité de l'inhibiteur
4. La compatibilité avec le matériau de construction
5. Les impacts environnementaux, nocifs sur l'homme et l'environnement
6. Les quantités nécessaires de cet inhibiteur spécifique
7. L'efficacité d'inhibition et la persistance de l'inhibiteur sélectionné.

Tous ces points cruciaux sont des points majeurs dans le choix de l'inhibiteur à utiliser dans un certain environnement ou système. Un chercheur devrait envisager de prendre ces points au sérieux afin d'économiser du temps et des ressources dans toute étude ou enquête.

I.2.1 Inhibiteurs chimiques

Des inhibiteurs de corrosion sont ajoutés aux liquides de refroidissement, aux carburants, à l'eau ou aux fluides de chaudière et à de nombreux autres fluides utilisés dans l'industrie. Ils sont également ajoutés en tant que revêtements. Différents types d'inhibiteurs de corrosion sont présents et certains comprennent l'hexamine, la phénylènediamine, la polyaniline, le nitrite de sodium. Les types peuvent être divisés dans les groupes suivants : anodique, cathodique ou mixte. Ces produits chimiques sont soit des produits chimiques tensioactifs, soit des produits chimiques non tensioactifs [22, 23].

Les chromates sont un exemple d'inhibiteurs anodiques, qui forment une couche de passivité sur l'aluminium et l'acier pour empêcher l'oxydation du métal. Cependant, ils sont connus pour être cancérogènes pour l'homme. Par conséquent, l'utilisation de cet inhibiteur a été extrêmement réduite. Le nitrite est un autre inhibiteur anodique. Si des inhibiteurs anodiques sont utilisés à de faibles concentrations, ils peuvent former une corrosion par piqûres, car ils forment une couche non uniforme. Un autre inhibiteur anodique est appelé pertechnétate. Il est intéressant, car il a une radioactivité plus élevée que l'uranium et ne peut être utilisé que dans des zones très sûres comme les réacteurs [22].

Les inhibiteurs cathodiques tels que l'oxyde de zinc réduisent la corrosion en inhibant la réduction de l'eau en hydrogène gazeux. D'autres exemples sont les amines volatiles. Ils sont présents dans la vapeur, généralement utilisée dans les chaudières. Ils augmentent le pH; en tant que tels, ils rendent la réduction des protons moins favorable. De plus, les amines peuvent former un film protecteur sur la surface de l'acier et agir comme un inhibiteur anodique [23, 24].

Un inhibiteur qui agit à la fois de manière cathodique et anodique est appelé un inhibiteur mixte. L'hydrazine et l'acide ascorbique (vitamine C) aident tous deux à réduire le taux de corrosion dans les chaudières en éliminant l'oxygène de l'eau. Malheureusement, l'hydrazine est également un cancérigène hautement toxique.

Le chlorure de benzalkonium, les imidazolines, les acides gras, les phosphonates, leurs mélanges et leurs dérivés sont couramment utilisés dans l'industrie pétrolière et gazière. Ils sont classés dans la catégorie des inhibiteurs / filmeurs de type organique et ont divers mécanismes pour conférer à l'acier l'inhibition nécessaire pour résister aux divers environnements corrosifs et agressifs.

I.2.2 Efficacité d'inhibition

Dans une étude réalisée sur les inhibiteurs de corrosion du cuivre, une concentration plus élevée d'inhibiteur et une exposition plus longue de cuivre dans la solution d'inhibiteur ont conduit à une augmentation de l'efficacité d'inhibition [24]. On a remarqué qu'une efficacité d'inhibition plus élevée est obtenue en appliquant des composés organiques plus que des composés inorganiques. Les thiazoles, le benzotriazole et les triazoles offrent une bonne protection, sauf dans les milieux fortement acides, et les tétrazoles et imidazoles se révèlent efficaces. Ces matériaux fonctionnent par adsorption de procédé. La molécule organique se fixe à la surface solide, ce qui empêche l'entité corrosive d'accéder à la surface. L'attachement n'a pas besoin de transfert d'électrons total. En outre, la couche adsorbée peut être formée sur toute la surface, soit en une seule couche, soit en multicouche. Plus la couverture est complète, meilleure est l'action inhibitrice. Quant aux carburants, ils ont également besoin d'inhibiteurs commerciaux anticorrosion tels que ceux utilisés dans les carburants à réaction, les centrales électriques, l'essence à moteur et les systèmes de canalisations [25].

Dans une autre étude sur les inhibiteurs de corrosion chimiques pour la protection du renforcement des fibres métalliques dans les composites de fibrociment, les inhibiteurs de corrosion, à savoir du nitrite de calcium et de l'acide tannique ont été utilisés, et l'efficacité et

la vitesse de corrosion ont été calculées. Cependant, seulement près de 1% des deux inhibiteurs donnent une efficacité très élevée et une faible vitesse de corrosion correspondante. La dose confère un degré de protection suffisant au tissu métallique, que l'on appelle efficacité inhibitrice [26]. L'étude a également conclu que le rendement élevé et le faible taux de corrosion présentés par les deux inhibiteurs améliorent leur potentiel de contrôle de la corrosion. Des études à long terme sont nécessaires pour déterminer si cette dose est recommandée [25, 26].

I.2.3 Inhibiteurs naturels

La plupart des inhibiteurs de corrosion efficaces sont des produits chimiques synthétiques à coût élevé. Dans le même temps, l'utilisation de tels composés synthétiques peut nuire au public et à l'environnement. Ces dernières années beaucoup d'efforts ont été entrepris pour trouver des inhibiteurs de substitution plus respectueux des normes environnementales, heureusement, la plupart des substances naturelles sont sûres et peuvent être extraites par des procédures simples et peu coûteuses [27].

Le domaine de l'extraction d'inhibiteurs de corrosion écologiques est prometteur et efficace, des comparaisons ont été faites au fil des ans entre les inhibiteurs chimiques toxiques, tels que les chromates, et les inhibiteurs naturels. Il a été observé que les inhibiteurs naturels pourraient potentiellement servir de substitut efficace aux inhibiteurs chimiques, car certaines études ont montré que leur efficacité d'inhibition est nettement meilleure que celle des inhibiteurs synthétiques. Des études récentes ont testé différents extraits pour des applications d'inhibition de la corrosion. Les exemples sont nombreux comme le Henné, l'Olive, la Ferula Hermonis, le miel naturel, l'Oignon, le Ficus et de nombreuses huiles extraites de différentes parties de plantes. Certains sont extraits de feuilles et de fruits de plantes. Beaucoup de ces substances naturelles ont prouvé leur capacité à agir comme inhibiteurs de corrosion pour la corrosion de différents types de métaux [27,28].

Les inhibiteurs naturels de corrosion ont été étudiés à partir de différents extraits de plantes. Buchweishaija et Mhinzi ont étudié les gommexsudat de *l'Acacia seyal var. seyal* comme inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans les réseaux d'eau potable. Il a été constaté que les gommexsudat peuvent bloquer les processus électrochimiques se déroulant sur l'acier soumis à la corrosion dans l'eau. Il réduit à la fois le taux de réactions cathodiques et anodiques. De plus, il déplace les potentiels de corrosion ouverts vers des valeurs moins négatives. Ces facteurs suggèrent que l'Acacia seyal var, l'inhibiteur de seyal agit comme un inhibiteur de corrosion de type anodique. On a constaté que le produit inhibait efficacement la corrosion de l'acier doux jusqu'à 75% [29].

Satapathy et coll. ont étudié l'effet de l'extrait de *Justicia gendarussa* (JGPE) sur l'acier doux, avec une dimension de 1,0 x 4,0 x 0,2 cm dans un milieu HCl 1M [30]. La perte de poids et les méthodes électrochimiques ont été utilisées à une température ambiante et une température entre 50 et 70 °C. L'efficacité d'inhibition maximale s'est avérée être d'environ 93% en utilisant un type d'inhibiteur mixte. Une concentration de 150 ppm a été ajoutée à la solution étudiée pour atteindre cette efficacité à température ambiante. L'inhibiteur utilisé a été considéré comme un inhibiteur de type mixte car il y avait un changement dans les constantes Tafel cathodique et anodique. Cependant, on peut remarquer que le changement cathodique est prédominant. Les courbes courant-potential cathodique étaient des lignes parallèles, ce qui signifie que le dégagement d'hydrogène n'a pas changé par l'ajout de l'inhibiteur. La surface disponible pour les ions hydrogène a été réduite par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface étudiée. Le mécanisme d'adsorption agit comme une barrière pour la réaction de dégagement d'hydrogène.

El-Etre a étudié l'inhibition de l'extrait aqueux de feuilles d'olivier sur de l'acier au carbone, avec des dimensions de 1,0 x 1,0 x 0,5 cm dans un milieu HCl 2M [31]. L'étude a été menée en utilisant des méthodes de polarisation potentiodynamique, de balayage cyclique et de perte de poids à 25 °C. L'efficacité d'inhibition s'est avérée être de 93%. L'inhibiteur s'adsorbe à la surface et réduit le transfert de charge, ce qui réduit la corrosion. Il a été établi que lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, l'efficacité de l'inhibition augmente. L'efficacité d'inhibition maximale s'est avérée être à une concentration de 900 ppm. Il a été observé dans le test d'adsorption qu'au fur et à mesure que l'inhibiteur est ajouté, la couverture de surface augmente lorsqu'elle atteint une valeur maximale de 0,91 lorsque la concentration maximale de l'extrait d'olive est ajoutée au milieu corrosif. On peut voir que l'efficacité d'inhibition est directement proportionnelle à la couverture de surface de l'inhibiteur adsorbé. Ceci indique que l'adsorption obéit au modèle isotherme de Langmuir. La constante d'adsorption (k) a été obtenue à partir des graphiques du modèle de Langmuir et utilisée pour trouver l'énergie standard d'adsorption. La valeur obtenue de l'énergie standard d'adsorption s'est avérée être de -8,74 kJ / mol. Le signe négatif indique que l'adsorption des extraits d'olive est spontanée et suggère également un fort processus d'adsorption physique, puisqu'elle est inférieure à -40 kJ / mol [31].

I.2.4 Inhibiteur de formation de film

Les inhibiteurs filmogènes sont divisés en inhibiteurs passivant et inhibiteurs de précipitation. Les inhibiteurs passivant sont les types d'inhibiteurs qui favorisent la formation

de films passifs à la surface d'un métal. Les inhibiteurs passivant sont divisés en deux classes [32] :

1. Inhibiteurs oxydants : chromates inorganiques et nitrate qui peuvent passiver l'acier.
2. Non oxydants : tels que le phosphate qui nécessite la présence d'oxygène pour passiver l'acier.

Les inhibiteurs de précipitation sont des espèces qui subissent une réaction de précipitation avec la surface métallique formant un film complexe barrière à la surface du métal. Cela n'implique pas d'adsorption sur la surface métallique.

Selon la réaction électrochimique, les inhibiteurs en général peuvent être spécifiés comme des inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

I.2.5 Inhibiteurs d'adsorption

Ce type d'inhibiteur est caractéristique des milieux acides car, dans ce cas, il n'y a pas de couche d'oxydes à la surface de l'acier, l'inhibiteur s'adsorbe donc directement sur celle-ci par physisorption ou chimisorption, mettant en jeu dans le premier cas des liaisons électrostatiques et dans le second cas des liaisons covalentes. L'inhibiteur forme ainsi une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'acier qui a un effet isolant vis-à-vis des espèces agressives [33].

a) Physisorption

En adsorption physique, les forces d'attraction existant entre les molécules de l'adsorbant et de l'adsorbé sont de type van der Waals, connues pour leur faible résistance. Le processus d'adsorption physique peut être facilement inversé en appliquant de la chaleur ou en diminuant la pression d'adsorbé. Cela est dû aux faibles forces qui les attachent [34].

b) Chimisorption

Lors de l'adsorption chimique, les molécules forment des liaisons chimiques avec les molécules en surface. Les forces d'attraction entre l'adsorbé et l'adsorbant sont considérées comme très fortes [34].

Tableau I.1. Différences entre l'adsorption chimique et physique.

Physisorption	Chimisorption
Les forces d'attraction sont les forces de Vander Waals	Les forces d'attraction sont des forces de liaison chimiques
Faible enthalpie d'adsorption (20-40 kJ/mole)	Adsorption élevée (200-400 kJ / mole)
Ce processus est observé dans des conditions de basse température.	Ce processus a lieu à des températures élevées
Pas spécifique	Très spécifique
Des couches multimoléculaires peuvent être formées.	Généralement, une couche monomoléculaire est formée.
Ce processus est réversible.	Ce processus est irréversible.

Les inhibiteurs d'adsorption sont connus pour former une liaison chimisorptive avec la surface métallique en évitant toute réaction électrochimique indésirable. La chimisorption est une sous-classe d'adsorption, entraînée par une réaction chimique se produisant à la surface exposée. Une nouvelle espèce chimique est générée à la surface de l'adsorbant (par exemple corrosion, oxydation métallique). La forte interaction entre l'adsorbat et la surface du substrat crée de nouveaux types de liaisons électroniques - ioniques ou covalentes, selon les espèces chimiques réactives impliquées. Les types d'adsorption dépendent de certains facteurs tels que la structure chimique de la surface du métal, la composition chimique de la solution et le potentiel électrochimique entre le métal et la solution [35].

I.2.6 Importance de l'inhibition de la corrosion

L'éducation et la formation sur la corrosion aux États-Unis et dans d'autres parties du monde comprennent des programmes menant à un diplôme, des programmes de certification, une formation interne en entreprise et une formation générale. De plus, peu d'universités nationales proposent des cours sur la corrosion et le contrôle de la corrosion dans le cadre de leur cursus d'ingénierie.

Des organisations professionnelles telles que l'Association nationale des ingénieurs en corrosion (ANIE) et la Société des revêtements protecteurs (SRP) proposent des cours et des programmes de certification allant de la corrosion de base à l'inspecteur de revêtement et au spécialiste de la protection cathodique. Ce sont toutes des indications sur l'importance du contrôle de la corrosion et de l'impact économique sur le monde [36].

Il y a deux raisons importantes pour lesquelles les scientifiques s'intéressent aux méthodes de contrôle ou d'inhibition de la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion. Le premier est la question de la sécurité, car la corrosion industrielle peut entraîner des pannes de processus susceptibles de provoquer des explosions ou le rejet de produits chimiques dangereux pour la santé humaine. La deuxième raison est le coût. Les dommages causés par la corrosion ont été estimés dans une étude précédente à environ 300 milliards de dollars en 2002 [37, 38].

1.2.7 Domaine d'emploi des inhibiteurs

Leur domaine d'utilisation couvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement. Il n'existe pas de système inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le pH et la concentration en oxygène.

Nous allons dans ce paragraphe passer en revue quelques situations courantes en citant les types d'inhibiteurs classiquement utilisés. Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentrations minimales d'inhibiteurs minéraux comme les chromates, nitrites, polyphosphates, benzoates ou borax permettent d'obtenir une bonne protection. En présence d'oxygène, il suffit généralement d'abaisser sa teneur à moins de 0,1 ppm par dégazage ou par ajout d'un désoxygénant. Dans les systèmes de réfrigération en circuit fermé, en éliminant l'oxygène, la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée.

1.3 Isotherme d'adsorption

L'adsorption est un processus intervenant lors de la fixation de molécules d'adsorbat (gaz ou liquide) sur une surface solide (adsorbant). On distingue généralement deux types de processus d'adsorption en fonction des chaleurs de réaction mises en jeu. Les isothermes généralement rencontrées lors d'adsorption :

➤ *Isotherme de Langmuir :*

Les réactions d'adsorption sont souvent décrites en utilisant le modèle d'adsorption de Langmuir. Ce modèle repose sur des considérations d'équilibre chimique en surface et a initialement été développé au vu de l'interprétation des réactions d'adsorption de gaz (G) sur un site superficiel d'adsorption (S). La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \quad (\text{Eq.I.1})$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé :

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (\text{Eq.I.2})$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} = K_{des} \theta \quad (\text{Eq.I.3})$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b C_{inh} \quad (\text{Eq.I.4})$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1+b C_{inh}} \quad (\text{Eq.I.5})$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

➤ *Isotherme de Temkin :*

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

$$b C_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \quad (\text{Eq.I.6})$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

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

➤ ***Isotherme de Freundlich :***

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et s'exprime par la relation suivante :

$$Q_{ads} = K \times C_{ep}^{1/n} \quad (\text{Eq.I.7})$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption K et n sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante :

$$\log Q_{ads} = \log K + n \log C_{eq} \quad (\text{Eq.I.8})$$

Références bibliographiques

- [1] Brooks, C. L., Prost-Domasky, S., & Honeycutt, K. (1999). Corrosion is a structural and economic problem: Transforming metrics to a life prediction method. In *RTO Meeting proceedings* (pp. 14-1).
- [2] Mercier, D., & Barthés-Labrousse, M. G. (2009). The role of chelating agents on the corrosion mechanisms of aluminium in alkaline aqueous solutions. *Corrosion Science*, 51(2), 339-348.
- [3] Wranglen, G. (1985). An introduction to corrosion and protection of metals (No. 620.1623 W7).
- [4] Rothwell, G. P. (2003). Corrosion phenomena in introduction. *National Physical*.
- [5] Casenave, C. (1994). Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen de systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromates (*Doctoral dissertation, Toulouse*).
- [6] Aldykewicz, A. J., Isaacs, H. S., & Davenport, A. J. (1995). The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum-copper alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(10), 3342.
- [7] Nitty-Gritty's, «Internal Website Administrator, » 15 Février 2016.
- [8] Oguzie, E. E. (2010, March). Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. In *corrosion 2010*. OnePetro.
- [9] Athmani, S. (2012). Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion (*Doctoral dissertation, University of Souk Ahras*).
- [10] Davis, J. R. (Ed.). (2000). Corrosion: Understanding the basics. Asm International : www.ebook3000.com/Corrosion--Understanding-the-Basics.
- [11] Larabi, O. (2017). Contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone par des composés organiques en milieu acide agressif. *Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Thèse de doctorat*.
- [12] Lewis, O. (2014). Form of corrosion: Intergranular corrosion and stress corrosion, Tasks: <http://amateurcasting.net/css/Intergranular-Corrosion-Stainless-Steel.html>.
- [13] Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (1997). Perry's Chemical Engineers' Handbook (ed.). Seventh, International edition.
- [14] « Le livre multimedia de la corrosion, » INSA- *Laboratoire MATEIS-CorrIS, Lyon, 2018*.
- [15] Audisio, S., Mazille, H., & Sinicki, C. (1984). Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue). *Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon*.

- [16] Landolt, D. (1993). *Traité de matériaux vol 12 : Corrosion et chimie des surfaces des métaux. Presses universitaires et polytechniques romaines.*
- [17] Norman, E. H. (1965). NACE glossary of corrosion terms. *Materials Protection*, 4(1), 79.
- [18] Steele, G. D. (1994). Filiform Corrosion on Architectural Aluminium: A Review. *Anti-Corrosion Methods and Materials.*
- [19] Accoast. (2018). La corrosion des matériaux métalliques en eau de mer, le spécialiste de la préservation des ouvrages maritimes et fluviaux : <http://www.accoast.fr/technique-et-formation/dossiers-techniques/123-la-corrosion-des-materiaux-metalliques-en-eau-de-mer>.
- [20] Dugstad, A., & Dronen, P. E. (1999, April). Efficient corrosion control of gas condensate pipelines by pH-stabilization. In *CORROSION 99*. OnePetro.
- [21] Brett, C. M., Brett, O., & Electrochemistry, A. M. (1993). Principles, methods and applications.
- [22] Davis, J. R. (Ed.). (2000). *Corrosion: Understanding the basics*. Asm International.
- [23] Mercier, D., & Barthés-Labrousse, M. G. (2009). The role of chelating agents on the corrosion mechanisms of aluminium in alkaline aqueous solutions. *Corrosion Science*, 51(2), 339-348.
- [24] Brett, C. M., Brett, O., & Electrochemistry, A. M. (1993). Principles, methods and applications.
- [25] Antonijevic, M. M., & Petrovic, M. B. (2008). Copper corrosion inhibitors. A review. *Int. J. Electrochem. Sci*, 3(1), 1-28.
- [26] Akhtar, S., Quraishi, M. A., & Arif, M. (2009). Use of Chemical Corrosion Inhibitors for Protection of Metallic Fibre Reinforcement in Ferrocement Composites. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 34(2), 105.
- [27] Oguzie, E. E. (2010, March). Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. In *CORROSION 2010*. OnePetro.
- [28] Oguzie, E. E. (2006). Studies on the inhibitive effect of *Occimum viridis* extract on the acid corrosion of mild steel. *Materials Chemistry and Physics*, 99(2-3), 441-446.
- [29] Buchweishaija, J., & Mhinzi, G. S. (2008). Natural products as a source of environmentally friendly corrosion inhibitors: the case of gum exudate from *Acacia seyal* var. *seyal*.
- [30] Satapathy, A. K., Gunasekaran, G., Sahoo, S. C., Amit, K., & Rodrigues, P. V. (2009). Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. *Corrosion science*, 51(12), 2848-2856.
- [31] El-Etre, A. Y. (2007). Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(2), 578-583.

- [32] Brett, C. M., Brett, O., & Electrochemistry, A. M. (1993). Principles, methods and applications.
- [33] Joncoux-Chabrol, K. (2010). Synthèse et fonctionnalisation de phyllosilicates de type talc : applications à des revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion (Doctoral dissertation, Toulouse 3).
- [34] El-Shafei, A. A., Abd El-Maksoud, S. A., & Fouda, A. S. (2004). The role of indole and its derivatives in the pitting corrosion of Al in neutral chloride solution. *Corrosion science*, 46(3), 579-590.
- [35] Brooks, C. L., Prost-Domasky, S., & Honeycutt, K. (1999). Corrosion is a structural and economic problem: Transforming metrics to a life prediction method. In *RTO Meeting proceedings* (pp. 14-1).
- [36] Mercier, D., & Barthés-Labrousse, M. G. (2009). The role of chelating agents on the corrosion mechanisms of aluminium in alkaline aqueous solutions. *Corrosion Science*, 51(2), 339-348.
- [37] Davis, J. R. (Ed.). (2000). *Corrosion: Understanding the basics*. Asm International.
- [38] Pellenq, R. J. M., Marinelli, F., Fuhr, J. D., Fernandez-Alonso, F., & Refson, K. (2008). Strong physisorption site for H₂ in K- and Li-doped porous carbons. *The Journal of chemical physics*, 129(22), 224701.



Chapitre II

Techniques expérimentales & Matériaux



II. Techniques expérimentales et matériaux

II.1 Description botanique de la plante *Inula viscosa*

Inula viscosa (*Dittrichia viscosa* Greuter), (Bagraman en arabe) est une plante touffue vivace, généralement à feuilles persistantes, le plus grand parmi les Phanérogames, qui comprend un nombre estimé de genres autour de 960, plutôt commun dans les régions méditerranéennes [1] (figure II.1). *Inula viscosa* est une plante arbustive vivace, avec une odeur caractéristique, qui a des tiges dressés, ligneux à la base, richement couverts de feuilles, d'une hauteur comprise entre 50 et 150 cm. Les feuilles, linéaires-lancéolées, rugueuses et vertes avec la partie supérieure richement recouverte de poils et de glandes. Le pyramidal d'inflorescence est composée de nombreux capitules à fleurs jaune d'or. La floraison a lieu en automne, tandis que les fruits sont constitués d'akènes. Cette plante a longtemps fait l'objet d'études en relation avec la présence dans ces différentes parties (racines, tiges, feuilles, fleurs, etc.), de nombreux composants de nature chimique différente, dont les propriétés rendent intéressantes certaines applications potentielles dans les domaines pharmaceutiques, cosmétiques, aromatiques [2]. En fait, cette espèce est connue depuis longtemps pour ses propriétés et donc utilisée en médecine populaire, essentiellement pour traiter les troubles hépatiques, analgésiques, anti-inflammatoires, antipyrétiques, anthelminthiques et antifongiques [3,4].



Figure II. 1. La plante *Inula viscosa* (le 10/10/2017- Jijel, Algérie.)

Tableau II. 1. Taxonomie de la plante *Inula viscosa*.

Classification de Cronquist	
Règne	Plantae
Embranchement	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Asterales
Famille	Astéracées
Genre	<i>Inula</i>
Espèce	<i>Viscosa</i>

Tableau II. 2. Caractéristiques de la plante *Inula Viscosa*.

<i>Inflorescence</i>	<i>Fleure solitaire latérale</i>
<i>Fruit</i>	<i>Akène</i>
<i>Couleur de la fleur</i>	<i>Jaune orange</i>
<i>Floraison</i>	<i>Août à novembre</i>

➤ **Synonymes :**

Solidago viscosa (L.) Lam.
 Pulicaria viscosa (L.) W.D.J.Koch
 Jacobaea viscosa (L.) Merino
 Inula viscosa (L.) Aiton
 Erigeron viscosus L.
 Cupularia viscosa (L.) Godr. & Gren.
 Conyza major Bubani.

II.1.1 Utilisation de la plante *Inula viscosa*

Considérée comme «la reine des plantes médicinales », les villageois de la Palestine occupé, la Palestine et la Jordanie ont utilisé l’*Inula viscosa* pour soulager ou traiter de divers maux. Le médecin arabe El Tamimi, qui a pratiqué à Quods au cours du 10ème siècle, a écrit que la boisson "Raesen", fabriquée à partir d’*Inula viscosa* et ajoutée au miel, a été la "boisson des rois." Il a été efficace dans la lutte contre les rhumatismes, les rhumes, et agit même comme un aphrodisiaque. Les pratiques de la médecine traditionnelle sont documentées dans "Herbes Pouch" [5], un livre écrit en hébreu, qui comprend des entrevues et la plus importante preuve d'un grand nombre d'utilisateur de la plante *Inula viscosa*.

Depuis les temps anciens, *Inula viscosa* a été largement utilisée comme traitement pour ce qui suit [5] :

Les plaies	L'application de feuilles fraîches, ou une poudre de feuilles sèches est utilisée sur des plaies ouvertes, des brûlures, des segmentent ainsi que pour l'arrêt de l'hémorragie. Cette plante sert aussi comme un agent antiseptique et antiinflammatoire efficace. Le traitement par la plante <i>Inula viscosa</i> est préféré par les villageois aux médicaments modernes, car il favorise une cicatrisation plus rapide.
Les peaux sèches et rugueuses	La poudre de la feuille <i>Inula viscosa</i> séchée et mélangée avec de l'huile d'olive, elle est appliquée à l'extérieur des parties touchées du corps.
Les hémorroïdes	Une pâte est également préparée à partir de feuilles broyées, mélangée avec de l'huile d'olive et appliquée comme une pommade.
L'hypertension artérielle et le diabète	Feuilles <i>Inula viscosa</i> sont cuites à l'eau et la tonique est consommée.
Bronchite et les infections respiratoires	L'extrait est ajouté à l'eau bouillante et la tonique consommée.

II.1.2 Flavonoïdes isolés d'*Inula viscosa*

Une étude réalisée sur l'espèce *Inula viscosa* a révélé la présence des flavonoïdes cités dans le tableau II.3 [6] :

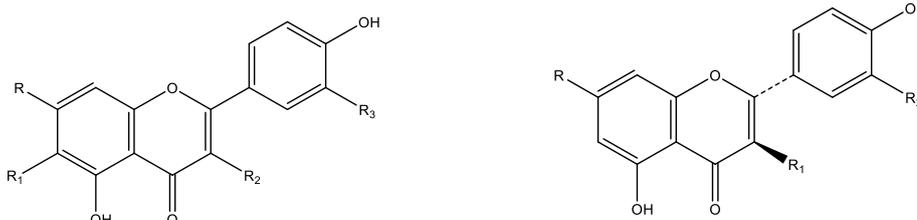


Tableau II.3. Structures chimiques des flavonoïdes isolés d'*Inula viscosa*.

	R	R₁	R₂	R₃
1 (genkwanin)	OH	H	H	H
2 (hispidulin)	Ome	H	H	H
3 (rhamnocitrin)	OH	OMe	H	H
4 (3-O-methylkaempfero)	Ome	H	OH	H
5 (nanngenin)	OH	H	OMe	H
6 (quercetin)	OH	H	OH	OH
7 (3-O-methylquercetin)	OH	H	OMe	OH
8 (3-O-methylquercetin-7-glucoside)	OH	H	OMe	OMe

	R	R₁	R₂
9 (nanngeni)	OH	H	H
10 (sakuranetin)	OMe	H	H
11 (7-O-methylaromadendrin)	OMe	OH	H
12 (3-O-acetylaromadendrin)	OH	OAc	H
13 (3-O-acetyl-7-O-methylaromadendrn)	OMe	OAc	H
14 (3-O-acetyltaxifolin)	OH	OAc	OH
15 (padmatin)	OMe	OH	OH
16 (3-O-acetylpadmatin)	OMe	OAc	OH

II.2 Description botanique de la plante *Opuntia ficus-indica*

Opuntia ficus-indica, également connue sous le nom de figue de barbarie ou nopal cactus, est un dicotylédone angiosperme, c'est le membre le plus commun de la famille des cactacées. Il est caractérisé par sa remarquable adaptation aux climats arides et semi-aride. La plante est originaire du Mexique. Depuis l'Antiquité, elle est utilisée en médecine traditionnelle. *Opuntia ficus-indica* contient une teneur élevée en polyphénols présentant des propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires. En outre, elle montre des propriétés hypoglycémiques et hypolipidémique. L'extrait d'eau améliore remarquablement la cicatrisation des plaies, elle a été utilisée dans le traitement des brûlures et des plaies [7].

Le genre *Opuntia* est le plus important et le plus répandu de la famille des cactacées. Il comprend environ 3000 espèces répartis en trois sous-genres.

- *Brasiliopuntia*.
- *Cylindropuntia*.
- *Platyopuntia*.

L'opuntia ficus-indica, plus connue sous le nom de figuier de barbarie, appartient au dernier sous genre de *l'opuntia*.



Figure II. 2. La plante *Opuntia ficus-indica* (le 03/12/2020- El Aouinet wilaya de Tébessa)

Tableau II. 4. Caractéristiques de la plante *O. ficus-indica*

Inflorescence	Fleure solitaire latérale
Fruit	Baie
Couleur de la fleur	Jaune
Floraison	Juin à août

Tableau II. 5. Taxonomie de la plante *O. ficus-indica*

Classification de Cronquist	
Règne	Plantae
Sous-règne	Viridiplantae
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Sous-classe	Caryophyllidées
Ordre	Caryophyllales
Famille	Cactacées
Genre	<i>Opuntia</i>

➤ **Synonymes :**

- *Opuntia inermis* D.C.
- *Opuntia bahamana* Britt. & Rose.
- *Opuntia keyensis* Britton ex Small.
- *Opuntia macrarthra* Gibbes.
- *Opuntia magnifica* Small.
- *Opuntia vulgaris* Mill. var. *balearica* F.A.C. Weber.

II.2.1 Utilisation de *O. ficus-indica*

Notre plante a plusieurs utilisations selon la partie :

➤ **Utilisation des fruits**

Il existe près de 200 espèces d'Opuntia, mais seuls les fruits d'une vingtaine d'espèces sont exploités. Les fruits sont connus pour leurs teneurs élevées en sucre, minéraux et vitamines. Ils sont produits et vendus en été.

➤ **Utilisation des raquettes**

a- Production fourragère

Le cactus est considéré comme une réserve fourragère sur pied, il peut constituer un supplément alimentaire lors des années de sécheresse [8].

b- Production maraichère

Les jeunes pousses d'opuntia, appelées (Nopalitos) sont consommées comme légume au Mexique et dans le sud des Etats Unis. Elles sont riches en vitamine C et en Calcium [9,10].

➤ **Utilisations médicinales**

En Australie et en Afrique du Sud, l'effet hypoglycémique (Nopalitos) est utilisé dans le traitement des diabètes non dépendants de l'insuline. Le mucilage isolé des raquettes permet de réduire le cholestérol total dans le sang [11].

II.3 Techniques expérimentales & Matériaux

II.3.1 Introduction

Les techniques électrochimiques sont de précieuses méthodes de caractérisation de la corrosion organique et des systèmes inhibiteurs appliqués aux substrats métalliques. Elles peuvent ajouter beaucoup d'informations cinétique et de thermodynamique aux techniques de caractérisation de surface. Dans ce travail, une méthode de test impliquant une procédure de dépistage des inhibiteurs organiques avec des techniques électrochimiques a été développée en évaluant l'efficacité de ces produits chimiques sur des substrats en acier doux en électrolytes d'acide chlorhydrique.

Pour pouvoir réaliser cette investigation expérimentale, la présentation des matériaux utilisés dans cette étude est d'une grande importance sachant que l'inhibition de la corrosion débute par la connaissance de la composition chimique du métal étudiée, l'environnement corrosif est sûrement l'inhibiteur en question.

II.3.2 Matériaux

II.3.2.1 Acier

Les aciers au carbone sont largement utilisés dans l'industrie pétrolière, le traitement chimique, les applications marines, l'équipement de traitement chimique, et le traitement des métaux. Le type d'acier au carbone couramment utilisé dans l'industrie pétrolière et gazière est l'API 5L-Gb. L'une des raisons pour lesquelles l'utilisation de l'acier au carbone comme tuyaux, est que le prix considéré relativement moins cher que l'autre type d'acier. Cependant, la faible corrosion, et la résistance de l'acier au carbone entraîneront une corrosion qui peut engendrer des dommages avec des réparations plus coûteuses [12].

Tableau II. 6. Composition chimique de l'acier API 5 L Gr – B.

Element	C	Si	S	P	Mn	Ni
Composition (%)	0.147	0.199	0.004	0.013	0.424	<0.005
Element	Cr	Mo	Ti	Cu	Nb	V
Composition (%)	0.01	0.008	<0.002	0.007	<0.002	<0002

II.3.2.2 Electrolyte

En raison de l'augmentation énorme des activités industrielles, l'acide chlorhydrique est largement utilisé pour le décapage, le nettoyage de l'équipement de la raffinerie et l'élimination des dépôts calcaires des chaudières, des radiateurs des véhicules, etc. Ainsi, les solutions utilisées sont des solutions d'acide chlorhydrique (HCL 1M) avec ou sans inhibiteurs étudiés. Les solutions d'acide ont été préparées à partir de solution commerciale d'acide concentré avec de l'eau bidistillée.

II.3.3 Inhibiteurs utilisés

L'inhibiteur utilisé lors de cette investigation est à base d'extrait de deux plantes *Inula viscosa* et *O ficus-indica*.

II.3.3.1 La récolte et le séchage de la plante

➤ *Inula viscosa*

En octobre 2017, les parties aériennes d'*Inula viscosa* ont été récoltées dans la région de Jijel (dans le nord-est de l'Algérie). Le tissu végétal a été séché à l'ombre, puis conservé dans des supports fermés, à l'écart de la lumière et de l'humidité.

➤ *O.ficus indica*

La plante à étudier « *Opuntia ficus-indica* » est récoltée au mois de décembre de l'année 2020 dans la région d'El Aouinet, située à l'extrême nord de la wilaya de Tébessa. Nous avons étudié les raquettes, c'est dernières sont coupées en petits morceaux, après le processus de séchage de la plante à l'abri du soleil.

II.3.3.2 Fractionnement de l'extrait méthanolique

L'extrait brut est initialement mélangé avec l'éther de pétrole, ce mélange est laissé décanter, la phase organique supérieure est récupérée. L'extraction est refaite plusieurs fois jusqu'à ce que le solvant devienne transparent. La phase aqueuse est soumise à des autres extractions liquide-liquide par l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle et le n-butanol, en suivant les mêmes étapes que la première extraction. La série d'extraction permet d'obtenir les fractions suivantes : éther de pétrole, éther d'éthyle, acétate d'éthyle, n-butanol et la fraction aqueuse résiduelle. Ces fractions sont conservées jusqu'à leur utilisation.

II.4 Techniques gravimétriques

Cette méthode d'utilisation, relativement simple, est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Elle consiste à exposer des échantillons de surface S à un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps déterminé t , et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

II.4.1 Protocoles de la mesure gravimétrique**a. Préparation de l'échantillon de l'acier**

Les étapes sont préparées comme suit :

- Prélèvement d'échantillon à l'aide d'une tronçonneuse, dans ce cas les échantillons sous forme cylindre de surface $8,05818 \text{ cm}^2$.
- Polissage : les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif Sic de granulométrie décroissante (du grain 100 jusqu'à 4000).
- Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'acétone et séchés.

b. Mesure du taux et de la vitesse de corrosion

Le taux de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminé par la formule suivante :

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad (\text{Eq.II.1})$$

m_0 (mg) : la masse de l'échantillon avant l'essai.

m_1 (mg) : la masse de l'échantillon après l'essai.

Δm (mg) : la perte de masse de l'échantillon.

La vitesse de corrosion (V) est déterminée par l'équation suivante :

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (\text{Eq.II.2})$$

Δm : la perte de masse en mg.

S : la surface exposée en cm^2 .

t : le temps d'exposition dans la solution en heure.

c. L'efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice ($E\%$) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E(\%) = V_{Hcl} - V_{inh}/V_{Hcl} \quad (\text{Eq.II.3})$$

V_{Hcl} et V_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Dans le présent travail, les échantillons d'acier, préalablement préparés et pesés, ont été immergés dans le milieu HCl 1M (100 mL), en absence et en présence des inhibiteurs. Après un temps d'immersion choisi, les pièces d'acier sont retirées, lavées avec l'eau distillée, séchées et pesées à nouveau. La température est maintenue fixe grâce à un bain thermostaté à circulation d'eau (Figure II.3).

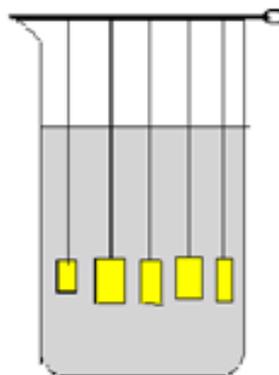


Figure. II.3. Dispositif pour les mesures gravimétriques.

La méthode gravimétrique a été utilisée pour étudier l'effet de la concentration de l'inhibiteur, de la température et du temps d'immersion :

- Effet de la concentration dans l'intervalle de 100-1000 ppm à la température de 303 K et un temps d'immersion de 3h ;
- Effet de la température dans l'intervalle de 303-333 K, pour un temps d'immersion de 3h et une concentration entre 100-1000 ppm.
- Effet de temps d'immersion pour une concentration optimale et temps d'immersion de 3h.
- A partir des mesures de la perte de masse, la vitesse de corrosion, l'efficacité d'inhibition et le taux de recouvrement de la surface ont été déterminées.
 - La vitesse de corrosion W_{corr} est donnée par l'expression (II.1) :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{t.S} (g.h^{-1}cm^{-2}) \quad (\text{Eq.II.4})$$

Où, Δm étant la perte de masse exprimée en g, t la durée du temps d'immersion en heure et S la surface de l'échantillon en cm^2 .

- L'efficacité inhibitrice EI (%) d'un composé est évaluée à partir de la relation suivante (II.5)

$$EI(\%) = \left(1 - \frac{W_{inh}}{W_{corr}}\right) \times 100 \quad (\text{Eq.II.5})$$

Où, W_{corr} et W_{inh} sont respectivement la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

- Le taux de recouvrement θ_i de la surface métallique est calculé à l'aide de la relation :

$$\theta_i = \frac{EI(\%)}{100} \quad (\text{Eq.II.6})$$

II.5 Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. Ces techniques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure. L'aspect quantitatif (tracé de courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètre physique décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge). L'appareil de mesure le plus utile à l'électrochimie est le potentiostat. La cellule électrochimique la plus courante est la cellule à trois électrodes :

- L'électrode de travail et la contre électrode entre lesquelles passe le courant ;
- L'électrode de référence (ou impolarisable) qui permet d'évaluer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrolyte.

II.5.1 Méthode stationnaire

II.5.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Également désigné par le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential) est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode de mercure en contact avec du chlorure mercureux (Calomel) et du KCl saturé : $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$. Le suivi du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation.....).

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire et nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps. Dans notre cas, 3 heures sont nécessaires pour atteindre cet équilibre. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion E_{corr} mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

II.5.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) à l'interface électrochimique. Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation (Figure II.4), est constitué d'un montage classique à trois électrodes reliées à un potentiostat, d'un ordinateur et son logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage. Ainsi, pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

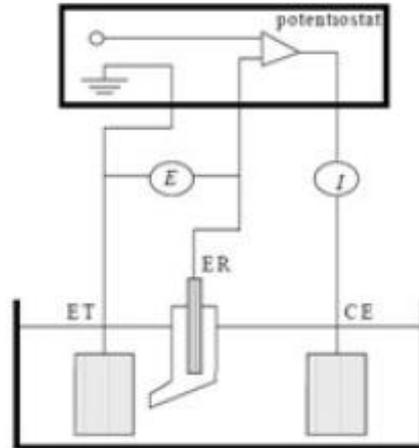


Figure II.4. Le dispositif utilisé : Un montage à 3 électrodes, ET : Electrode de travail, ER : Electrode de référence et CE : contre électrode

II.5.1.3 Méthode de Tafel

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode η ($\eta = E - E_{corr}$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left(\exp\left(\frac{2.303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2.303}{b_c} \eta\right) \right) \quad (\text{Eq.II.7})$$

Où I_a et I_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, I_{corr} le courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telles que :

$$b_a = \frac{2.303 \times RT}{\alpha n F} \quad (\text{Eq.II.8})$$

et

$$b_c = \frac{2.303 \times RT}{(1-\alpha) n F} \quad (\text{Eq.II.9})$$

F étant la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge.

Dans le cas de fortes surtensions anodiques (η_a) ou cathodiques (η_c) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodiques et cathodiques de la relation de Butler-Volmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. Ceci est illustré par la Figure II.5 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement). Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de la loi de Tafel :

$$\log I = \alpha + \frac{\eta_a}{b_a} \quad \text{pour la branche anodique} \quad (\text{Eq.II.10})$$

$$\log I = \alpha + \frac{\eta_c}{b_c} \quad \text{pour la branche cathodique} \quad (\text{Eq.II.11})$$

où α est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit le courant de corrosion I_{corr} (Figure II.5).

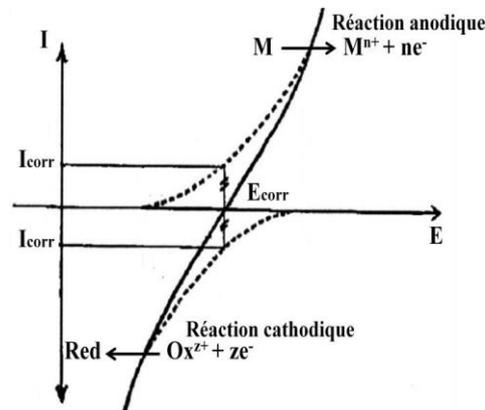


Figure II.5. Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique permet donc de déterminer la densité de courant de corrosion I_{corr} (Figure II.6).

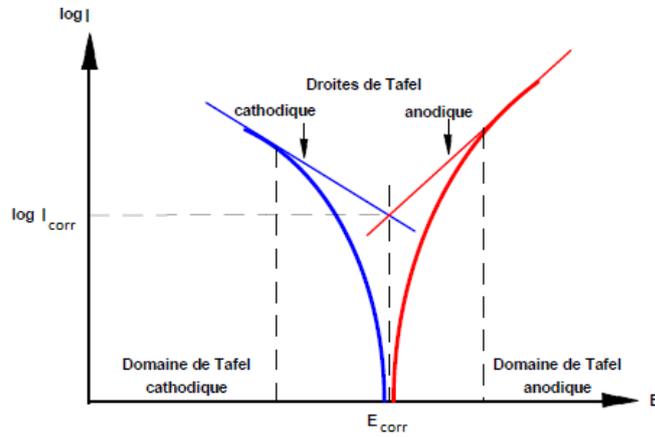


Figure II.6. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

II.5.1.4 Résistance de polarisation

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $E=f(\log I)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à $+ ou - 20\text{mV}$ (Figure II.9). La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en Ω/cm^2 . Elle est définie par la formule de Stern-Geary (Eq. II.12), qui découle elle-même de l'équation de Butler-Volmer (Eq. II.7) précédemment citée :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right) = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \times \frac{1}{I_{corr}} \quad (\text{Eq. II.12})$$

En posant $B = \frac{b_a \times b_c}{2.303 (b_a + b_c)}$; on arrive à l'expression (Eq. II.13)

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{Eq. II.14})$$

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion. Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe $E=f(\log I)$ au voisinage de E_{corr} (Figure II.7).

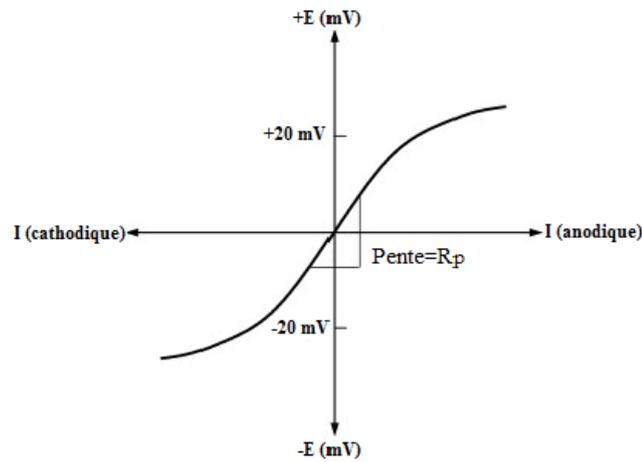


Figure II.7. Courbe de polarisation

➤ Détermination de la résistance de polarisation

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est souvent le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable, parmi ces techniques, la technique d'impédance électrochimique qui occupe une place privilégiée.

II.5.2 Méthode transitoire : La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

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

1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse du courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse de ce courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel.

Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation (Figure II.8).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega) \quad (\text{Eq. II.15})$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

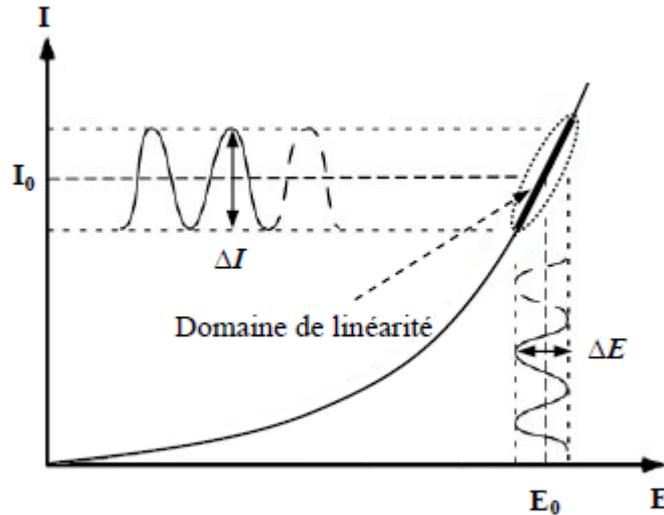


Figure II.8. Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation II.16 :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{Eq. II.16})$$

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage ϕ entre ΔE et ΔI . Son expression est de l'équation II.17 suivantes :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{Eq. II.17})$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \phi)} = |Z| \exp(j\phi) \quad (\text{Eq. II.18})$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase ϕ . Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \quad (\text{Eq. II.19})$$

Le module vaut : $|Z| = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{1/2}$ (Eq. II.20)

et la phase : $\varphi = \tan^{-1}(Z_{Im}/Z_{Re})$ (Eq. II.21)

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, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

II.6 Technique d'analyse de surface utilisée

Pour une bonne compréhension des phénomènes intervenant en corrosion, il est nécessaire de connaître la structure métallurgique des matériaux étudiés. En effet, un matériau polyphasé pourra être sensible à la corrosion aux joints de grains, au couplage galvanique entre particules de natures différentes ou à la corrosion localisée (piqûres) s'amorçant sur des défauts ponctuels. Les techniques d'observation utilisées pour cette étude sont la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage, réalisée sur un Zeiss Supra 55 VP nous a permis de visualiser avec une plus haute résolution les particules grossières. Pour l'analyse des surfaces après les essais électrochimiques il a été utilisé également un MEB de type Philips XL 20. Le MEB Zeiss Supra 55 VP est couplé avec un spectromètre à dispersion d'énergie, EDS de type X-Max Oxford Instrument (caméra de 80 mm²). Cela permet une caractérisation chimique précise des différentes phases présentes dans les matériaux étudiés et il est possible de réaliser une cartographie EDS relevant la répartition des divers éléments chimiques dans l'échantillon ou à l'intérieur d'une phase.

II.7 Méthodes de détermination de l'activité antioxydante

II.7.1 Dosage de l'activité de piégeage des radicaux DPPH

Le DPPH (2,2 diphényl-1-picrylhydrazyl) est généralement le substrat le plus utilisé pour l'évaluation rapide et directe de l'activité anti-oxydante en raison de sa stabilité en forme radicale libre et la simplicité de l'analyse. Il absorbe dans le visible à la longueur d'onde de 515 à 520nm [13]. La méthode est largement utilisée en raison du temps relativement court requis pour l'analyse. Le radical libre DPPH (1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl) est très stable, il réagit avec des composés qui peuvent donner des atomes d'hydrogène et a un maximum d'absorption UV-visible à 515 nm. La méthode est basée sur le piégeage du DPPH par des

antioxydants, qui, lors d'une réaction de réduction, décolore la solution de méthanol DPPH. Le test mesure la capacité de réduction des antioxydants vis-à-vis du radical DPPH.

En présence d'un donneur d'hydrogène / d'électrons (antioxydant piégeant les radicaux libres), l'intensité d'absorption est diminuée et la solution radicalaire (le chromogène violet de DPPH radical) se décolore en une hydrazine jaune pâle en fonction du nombre d'électrons capturés [14].

Avantages :

- ♣ Une méthode rapide, simple et peu coûteuse pour estimer l'activité.
- ♣ Il produit des radicaux azotés organiques stables caractérisés par une couleur violet foncé dans la gamme 515-520 nm [15].

Désavantages :

- ♣ Certains antioxydants tels que les caroténoïdes ont des spectres qui se chevauchent avec le DPPH à 515 nm et interfèrent avec les résultats [16,17].
- ♣ La DPPH est décolorée en utilisant les méthodes basées sur le transfert d'atome d'hydrogène (THA) ou de transfert d'électron (SET) et par conséquent, des réactions indépendantes peuvent donner des résultats inexacts.
- ♣ Le radical DPPH ne peut être dissous que dans des solvants organiques (méthanol, éthanol, acétone), ce qui constitue une limitation lors de l'interprétation du rôle de l'hydrophile antioxydants [18].
- ♣ Plusieurs facteurs peuvent affecter le dosage tels que le solvant, le pH, la concentration de l'échantillon et temps de réaction.
- ♣ L'absorbance du radical DPPH à 515-520 nm après la réaction avec un oxydant est réduite par les types de lumière, d'oxygène et de solvants [18].
- ♣ Les antioxydants qui réagissent rapidement avec les radicaux peroxy *in vivo* peuvent réagir lentement ou être inerte au DPPH en raison des effets stériques empêchant l'accessibilité.
- ♣ Certains chercheurs ont indiqué qu'il existe une relation non linéaire entre la concentration d'antioxydants et l'activité de piégeage des radicaux DPPH [19]
- ♣ Le DPPH est un radical azoté stable mais il ne reproduit pas la situation *in vivo*.

II.7.2 Dosage du pouvoir antioxydant réducteur d'ions ferriques (FRAP)

L'évaluation FRAP est basée sur la réduction de l'ion ferrique (Fe^{3+}) en ion ferreux (Fe^{2+}) par un composé antioxydant [20]. Pour cette méthode, l'ion ferrique est complexé à la

2,4,6-tri(2-pyridyl) -1,2,5-triazine et à la suite de la réduction du fer, le complexe devient coloré (Figure II.09). Le pouvoir antioxydant est déterminé par une simple mesure de l'absorbance à 593 nm.

Une variante de la méthode FRAP, utilisant le cuivre à la place du fer, a été récemment développée et est appelée CUPRAC [21].

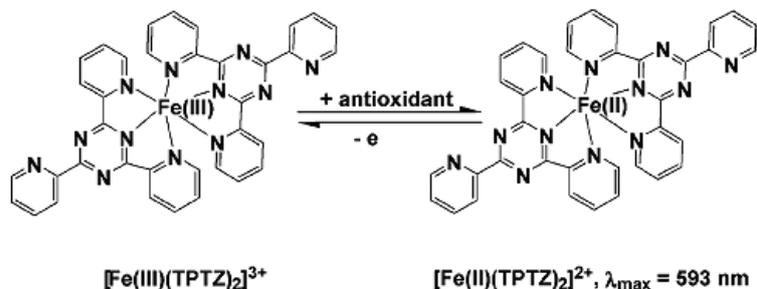


Figure II.09. Schéma de la réaction de test FRAP (Ferric reducing antioxidant power)

Avantages :

- ♣ Test simple, rapide, peu coûteux et robuste ne nécessitant aucun équipement spécialisé et peut être effectué manuellement ou automatiquement.
- ♣ C'est totalement un transfert d'électrons plutôt qu'un mélange SET (Single Electron Transfer) et HAT (Hydrogen atom transfer). En combinaison avec d'autres méthodes, c'est un test très utile pour distinguer les mécanismes dominants de différents antioxydants.

Désavantages : [22]

- ♣ Nécessite un temps de réaction plus long pour détecter certains polyphénols qui réagissent lentement, l'ordre de réactivité de nombreux antioxydants différents peut varier considérablement. Il existe de nombreux échantillons qui montrent ces longues réactions qui comprennent : l'acide caféique, l'acide tannique, l'acide férulique, l'acide ascorbique et quercétine.
- ♣ Fe^{+2} est un «pro-oxydant» bien connu qui peut réagir avec H_2O_2 pour produire un radical hydroxyle (OH). C'est le radical libre le plus nocif trouvé in vivo.
- ♣ Certains antioxydants tels que l'acide ascorbique et l'acide urique peuvent réduire à la fois Fe^{+3} et espèces réactives dans le test FRAP de sorte que leur capacité à réduire Fe^{+3} peut refléter leur capacité à réduire les espèces réactives.
- ♣ Détermine le pouvoir réducteur total des échantillons mais pas tous les réducteurs qui réduire Fe^{+3} sont des antioxydants.

♣ Certains antioxydants comme le glutathion (GSH) un antioxydant important in vivo, peuvent réduire efficacement les prooxydants mais ne sont pas capables de réduire Fe^{+3} .

II.8 Macération et extraction

La macération est une technique d'extraction réalisée à température ambiante. Elle consiste à plonger une traiture d'une plante dans un liquide (eau, huile, alcool, etc.) à l'intérieur d'un récipient hermétique, pendant une durée variable en fonction de la matière végétale et du liquide utilisé. Afin d'augmenter le contact entre la matière végétale extraite et le liquide (solvant), la plante doit être coupée en petits morceaux. Les morceaux ne doivent pas être trop gros, sinon le solvant ne pourra pas pénétrer dans les cellules les plus internes. Ils ne doivent pas non plus être réduits en poudre ; il en résulterait la perte des principes actifs volatils (huiles essentielles) contenus à l'intérieur de la plante, et aussi la perte de la difficile séparation par filtration de la matière végétale du liquide utilisé une fois la macération terminée.

Le solvant doit être choisi en fonction de la nature chimique des composés contenus dans la plante. La solubilité et l'utilisation souhaitée de l'extraction doivent être prises en compte lors du choix du solvant. C'est-à-dire en reconnaissant leur solubilité et l'utilisation souhaitée de l'extraction. Généralement, l'alcool est la substance la plus utilisée car il est capable d'extraire une plus grande partie des molécules (principes actifs) contenues dans la plante, y compris les molécules hydrophiles, solubles dans l'eau ou lipophiles et donc solubles dans l'huile ou autre organique. On utilise une huile végétale quand on veut isoler uniquement les composants lipophiles (graisses), tandis que l'eau est utilisée pour extraire uniquement les ingrédients hydrophiles.

II.9 Modélisation moléculaire

Actuellement, la modélisation théorique basée sur les méthodes de la chimie théorique prouve son efficacité à résoudre de multiples problèmes dans divers domaines de la chimie. L'intérêt de ces méthodes modernes s'avère dans la possibilité de procéder à une étude préparatoire, peu coûteuse, d'un tel phénomène d'intérêt spectroscopique, afin de bien planifier une analyse expérimentale qui sera coûteuse, afin de diminuer les gaspillages et les pertes du temps. La simulation numérique présente une classe importante de méthodes de la chimie théorique. Elle est basée sur la mécanique quantique des systèmes moléculaires et permet d'analyser les propriétés physico-chimiques, spectroscopiques et électrochimiques des différents systèmes. Vu l'importance de cette branche de la chimie, plusieurs chercheurs se sont intéressés au développement de nouvelles méthodes de chimie quantique et de

l'implémentation de ces dernières dans les codes informatiques. Pour cette raison, l'étude théorique de certains phénomènes physiques et chimiques devient très accessible grâce à :

- (1) Aux développements méthodologiques récents en chimie quantique.
- (2) A la forte montée en puissance des performances de ressources informatiques qui permettent d'apporter des réponses satisfaisantes pour la réactivité chimique.

II.9.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

On s'intéresse dans cette partie à reprendre les fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en présentant le terme de corrélation via une fonctionnelle d'échange et de corrélation. Cette méthode présente principalement une alternative de la méthode HF qui trouve ses origines dans le modèle développé par Ethan Thomas [23] et Enrico Fermi [21], en montrant l'intérêt de prendre en considération la corrélation électronique de façon simple. L'idée fondamentale de la DFT consiste à relier la densité électronique à l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ des particules pour décrire l'état fondamental d'un système [24]. Cependant, la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [25]. Ces chercheurs ont établi une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique $E[\rho(\mathbf{r})]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis d'avoir les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité, et d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1964, Kohn et Sham (KS) ont proposé une base théorique exacte à la DFT sous forme d'un ensemble d'équations monoélectroniques à partir desquelles il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale [26].

Actuellement, la fonctionnelle la plus employée en théorie DFT est B3LYP. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride établie par combinaison linéaire entre des fonctionnelle d'échange et de corrélation GGA et d'échange Hartree-Fock. B3LYP signifie Becke-3-paramètres- Lee, Yang, Parr est décrite comme suit :

$$E_{XC}^{B_3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA})$$

Où a_0 , a_X et a_C sont des paramètres d'ajustement.

Dans ce contexte, des calculs de théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués pour obtenir des géométries optimisées, des énergies d'orbitales moléculaires occupées les plus élevées (HOMO) les plus faibles d'orbitales moléculaires inoccupées (LUMO).

II.9.2 Programme de calcul utilisé

II.9.2.1 Gaussian

Gaussian 09 est la dernière version du logiciel Gaussian de la chimie quantique. Ce dernier a été créé par John Pople en 1970 [27]. Leur nom provient de l'utilisation de Pople des orbitales gaussiennes afin d'accélérer le calcul par rapport aux logiciels fondés sur les orbitales de Slater. Il a subi plusieurs mises à jour, ce qui facilite le développement de la chimie computationnelle. Ce logiciel présente un outil puissant de modélisation des systèmes électroniques. Il offre la possibilité de décrire plusieurs propriétés physico-chimiques en utilisant diverses méthodes comme HF, post HF, ... ou les fonctionnelles de la DFT qu'on a utilisé durant ce travail.

II.9.2.2 Docking moléculaire avec MOE 2015.10

Les études de modélisation moléculaire nécessitent la disponibilité des coordonnées spatiales des molécules à étudier. La base de données PDB (Protein Data Bank) regroupe l'ensemble des structures tridimensionnelles (structures 3D) des protéines biologiques, résolues par cristallographie aux rayons X, par spectroscopie RMN ou par cryomicroscopie.

Le Docking (amarrage) moléculaire est une méthode empirique qui permet de prédire l'affinité entre deux molécules. Il est généralement utilisé pour prédire l'affinité d'un ligand pour une protéine, entre autres, la position et l'orientation la plus favorable pour un ligand venant en interaction avec une protéine cible. Cet outil est actuellement très sollicité dans la recherche de nouvelles molécules à visée thérapeutique. Il est utilisé pour faire des criblages très rapides et peu coûteux afin d'identifier une molécule pouvant avoir une forte activité sur une protéine cible ou au contraire d'identifier la cible d'une molécule ayant des activités biologiques intéressantes. D'autres parts, lorsque la structure tridimensionnelle d'une protéine cible est définie, le Docking permet de mettre en évidence les régions et les résidus à explorer pour optimiser l'affinité d'un ligand avec cette cible. Ainsi, il est également utilisé pour optimiser la sélectivité d'une molécule entre deux ou plusieurs protéines [28].

Le principe général est, considérant une cible de géométrie donnée, d'essayer de placer le ligand en interaction avec la protéine de la façon la plus favorable possible. Lors du Docking, la protéine cible est généralement figée alors qu'une certaine flexibilité est attribuée au ligand (angle de torsion). Il existe de nombreux logiciels de Docking, qu'on peut répartir en deux catégories selon la méthode utilisée : la simulation de trajectoire et l'ajustement de fragments. A partir d'une position initiale aléatoire, la simulation de trajectoire consiste à explorer plusieurs positions (avec différentes conformations du ligand) par évaluation de l'énergie d'interaction ligand/protéine. La meilleure position est celle qui est la plus basse en énergie,

donc correspond au complexe ligand/protéine le plus stable. La seconde approche, ajustement de fragments, est basée sur la complémentarité des formes, dans cette méthode, le ligand est décomposé en plusieurs fragments puis reconstruit dans le site actif, en essayant de faire correspondre les géométries et les fonctions chimiques. Cette méthode est beaucoup plus vive que la simulation de trajectoire et permet généralement le criblage rapide de vastes bibliothèques de molécules. La méthode par simulation de trajectoire est plus lente mais prend mieux en compte la flexibilité du ligand et permet l'exploration de régions plus vastes [28].

Compte tenu des avantages et inconvénients de chaque méthode, le logiciel utilisé dans cette thèse : **MOE 2015.10**.

Références bibliographiques

- [1] Zermane, N., Vurro, M., Boari, A., Avolio, F., Andolfi, A., & Evidente, A. (2011, June). Towards broomrape and field dodder management using natural metabolites from plants. In *Abstract of 11th World Congress on Parasitic Plants* (Vol. 82).
- [2] Cum, G., Spadaro, A., Citraro, T., & Gallo, R. (2001). *Inula viscosa* (L.) Aiton. *Part2: Extraction process and chemical characterization of the essential oil. Essenze e Derivati Agrumari*.
- [3] Chiappini, I., Fardella, G., Menghini, A., & Rossi, C. (1982). Flavonoids from *Dittrichia viscosa*. *Planta medica*, *44*(03), 159-161.
- [4] Wollenweber, E., Mayer, K., & Roitman, J. N. (1991). Exudate flavonoids of *Inula viscosa*. *Phytochemistry*, *30*(7), 2445-2446.
- [5] Seca, A. M., Grigore, A., Pinto, D. C., & Silva, A. M. (2014). The genus *Inula* and their metabolites: From ethnopharmacological to medicinal uses. *Journal of ethnopharmacology*, *154*(2), 286-310.
- [6] Grande, M., Piera, F., Cuenca, A., Torres, P., & Bellido, I. S. (1985). Flavonoids from *Inula viscosa*. *Planta medica*, *51*(05), 414-419.
- [7] El-Mostafa, K., El Kharrassi, Y., Badreddine, A., Andreoletti, P., Vamecq, J., El Kebbaj, M. H. S., ... & Cherkaoui-Malki, M. (2014). Nopal cactus (*Opuntia ficus-indica*) as a source of bioactive compounds for nutrition, health and disease. *Molecules*, *19*(9), 14879-14901.
- [8] Arba, M. (2009). Le cactus *Opuntia*, une espèce fruitière et fourragère pour une agriculture durable au Maroc. In *Actes du Symposium International AGDUMED-durabilité des systèmes de culture en zone méditerranéenne et gestion des ressources en eau et en sol* (pp. 14-16). Rabat: Cana Print.
- [9] Mohamed–Yasseen, Y., Barringer, S. A., & Splittstoesser, W. E. (1996). A note on the uses of *Opuntiaspp.* in Central/North America. *Journal of Arid Environments*, *32*(3), 347-353.
- [10] Sáenz, C. (2000). Cactus pear fruits and cladodes: a source of functional components for foods. In *IV International Congress on Cactus Pear and Cochineal 581* (pp. 253-263).
- [11] MDWESHU, L., & Maroyi, A. L. F. R. E. D. (2020). Local perceptions about utilization of invasive alien species *Opuntia ficus-indica* in three Local Municipalities in the Eastern Cape Province, South Africa. *Biodiversitas Journal of Biological Diversity*, *21*(4).
- [12] Bastidas-Arteaga, E., & Stewart, M. G. (2015). Damage risks and economic assessment of climate adaptation strategies for design of new concrete structures subject to chloride-induced corrosion. *Structural Safety*, *52*, 40-53.
- [13] MARKHAM, K. R. (1989). Flavones, flavonols and their glycosides. In *Methods in plant biochemistry* (Vol. 1, pp. 197-235). Academic press.
- [14] Bozin, B., Mimica-Dukic, N., Samojlik, I., Goran, A., & Igc, R. (2008). Phenolics as antioxidants in garlic (*Allium sativum* L., Alliaceae). *Food chemistry*, *111*(4), 925-929.

- [15] Locatelli, M., Gindro, R., Travaglia, F., Coisson, J. D., Rinaldi, M., & Arlorio, M. (2009). Study of the DPPH-scavenging activity: Development of a free software for the correct interpretation of data. *Food chemistry*, 114(3), 889-897.
- [16] Prior, R. L., Wu, X., & Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(10), 4290-4302.
- [17] Karadag, A., Ozcelik, B., & Saner, S. (2009). Review of methods to determine antioxidant capacities. *Food analytical methods*, 2(1), 41-60.
- [18] Eklund-Jonsson, C., Sandberg, A. S., & Alminger, M. L. (2006). Reduction of phytate content while preserving minerals during whole grain cereal tempe fermentation. *Journal of Cereal Science*, 44(2), 154-160.
- [19] Benzie, I. F., & Strain, J. J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. *Analytical biochemistry*, 239(1), 70-76.
- [20] Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., & Karademir, S. E. (2004). Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(26), 7970-7981.
- [21] Gobert, M., Rémond, D., Loonis, M., Buffière, C., Sante-Lhoutellier, V., & Dufour, C. (2014). Fruits, vegetables and their polyphenols protect dietary lipids from oxidation during gastric digestion. *Food & Function*, 5(9), 2166-2174.
- [22] Thomas, L. H. (1927). The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of α -particles. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 23, No. 6, pp. 713-716). Cambridge University Press.
- [23] Fermi, E. (1927). Attidella Accademia Nazionale dei Lincei, *Classe di Scienze Fisiche, Matematiche Naturali, Rendiconti*, vol. 6, pp. 602.
- [24] Baerends, E. J., & Gritsenko, O. V. (1997). A quantum chemical view of density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(30), 5383-5403.
- [25] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [26] Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8), 1200-1211.
- [27] Frisch, M. J., & Clemente, F. R. (2009). Gaussian 09, revision a. 01, mj frisch, gw trucks, hb schlegel, ge scuseria, ma robb, jr cheeseman, g. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, HP Hratchian, AF Izmaylov, J. Bloino, G. Zhe, 20-44.
- [28] Ahmed, M. F., Santali, E. Y., & El-Haggag, R. (2021). Novel piperazine–chalcone hybrids and related pyrazoline analogues targeting VEGFR-2 kinase; design, synthesis, molecular docking studies, and anticancer evaluation. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 36(1), 307-318.



Chapitre III

Résultats & Discussions

III. Résultats et discussions

III.1 Caractérisation de l'action inhibitrice des extraits d' *Inula viscosa*

Inula viscosa est une espèce de la famille des Astéracées, largement utilisé comme plantes médicinales pour le traitement de différentes maladies [1]. L'*Inula viscosa* contient de nombreuses classes de terpènes, tels que des monoterpènes, des sesquiterpènes, des diterpènes, et des flavonoïdes. Notre étude visait à étudier les effets antioxydants et anti corrosion des deux extraits acétate d'éthyle et butanolique de la plante ainsi, une étude théorique pour les flavonoïdes existant dans cette plante.

III.1.1 Extrait butanolique de la plante *Inula viscosa*

L'extraction des flavonoïdes est réalisée selon la méthode de Markham [2], avec modification inspirée selon la méthode de Bruneton [3]. Elle est basée sur le degré de solubilité des flavonoïdes dans les solvants organiques. Cette méthode comprend deux grandes étapes : la première phase d'extraction se fait avec le méthanol pour solubiliser les flavonoïdes et la deuxième est réalisée avec l'éther diéthylique (extraction des génines libres) et l'acétate d'éthyle (extraction des monoglycosides) et le butanol (pour solubiliser les di et les triglycosides).

Après le séchage, la plante est coupée en petits morceaux, puis macérée dans le méthanol pendant 24h ; cette méthode est répétée trois fois. Après filtration et concentration par évaporation sous vide à température 38 °C, on ajoute de l'eau distillée chaude et on procède à des extractions successives, en utilisant les solvants suivants : l'éther de pétrole, l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle et en dernier le n-butanol. On a utilisé ces solvants pour :

- ✓ L'éther de pétrole pour donner une phase aqueuse purifiée.
- ✓ L'éther diéthylique pour obtenir une phase organique contenant les flavonoïdes aglycones et les aglycones méthoxyles.
- ✓ L'acétate d'éthyle pour récupérer dans la phase organique certains flavonoïdes aglycones mais surtout les monoglycosides.
- ✓ Le n-butanol pour récupérer notamment les flavonoïdes di et tri glycosides et la phase aqueuse finale comporte surtout les flavonoïdes glycosylés plus polaires.

Les quatre phases sont concentrées par évaporation à basse pression et dans T=38 à 40 °C.

III.1.1.1 Dosages des flavonoïdes

L'évaluation quantitative des flavonoïdes dans les différentes phases est réalisée selon la méthode du trichlorure d'aluminium [4]. Brièvement, les échantillons sont préparés par la dissolution des lyophilisats obtenus lors de l'extraction dans le méthanol : phase d'éther diéthylique 0.14 mg/ml ; phase d'acétate d'éthyle 0.06 mg /ml ; phase de n-butanol 0.02

mg/ml ; phase aqueuse 0.2 mg/ml. A 1 ml de chaque échantillon est ajouté 1ml de AlCl_3 2 % dans le méthanol. Dix minutes après le début de la réaction, l'absorbance est lue à 430 nm.

Une gamme étalon est établie séparément avec la *Tamarixetine* (0,4 - 0,025 $\mu\text{g/ml}$) pour calculer la concentration des flavonoïdes dans chaque extrait. Les résultats du dosage sont exprimés en milligramme d'équivalent de *Tamarixetine* par gramme de *lyophilisat*.

Le tableau–III.1, présente les résultats des tests de présence des flavonoïdes contenus dans les extraits de la plante *Inula viscosa*.

Tableau III. 1. Evaluation quantitative des flavonoïdes des extraits d'*Inula viscosa*.

Phase	Teneur en flavonoïdes
Éther diéthylique	0.963 ± 0.0018
Acétate d'éthyle	0.034
BuOH	0.163 ± 0.004

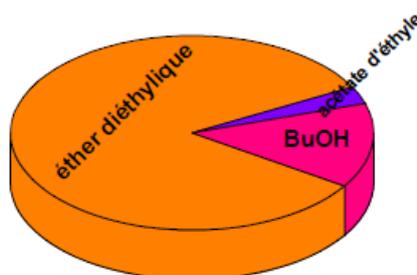


Figure III. 1. Histogramme représentatif de la teneur en flavonoïdes en mg EQ/g des phases de la plante *Inula viscosa*.

Les résultats du dosage des flavonoïdes révèlent que les phases d'éther diéthylique et celle BuOH contiennent respectivement : 0.963 mg et 0.163 mg d'équivalent *Tamarixetine* /g de *lyophilisat*. La phase d'acétate d'éthyle contient moins de flavonoïdes en comparant avec celles citées au-dessus.

III.1.1.2 Test d'activité antioxydante (DPPH) pour l'extrait de la plante *Inula viscosa*

La mesure de l'activité antiradicalaire des quatre phases d'extrait n-butanol de la plante *Inula viscosa* a été effectuée par le test au 2,2-diphényl 1-picrylhydrazyle (DPPH) selon la méthode de (Loo ; Jain ; Darah 2008) [5].

- Préparation de la solution du DPPH : la concentration de cette solution est de 0,037 mg/ml préparée à partir de 9,30 mg solubilisé dans 250 ml du méthanol absolu.

- 100µl d'extrait à concentration de 1mg/ml (choisie après des essais préliminaires), ajouté à 3ml de la solution du DPPH préparée. Laisser 30 minutes à l'obscurité.
- L'absorbance est mesurée à 517 nm contre le blanc. Le pourcentage de piégeage du radical est calculé selon l'équation suivante :

$$[(A1 - A2) / A1] \times 100$$

A1 : absorbance du contrôle (solution du DPPH sans extrait).

A2 : absorbance en présence de l'extrait.

Chaque test est répété trois fois, les résultats ont été présentés par la moyenne des trois essais et l'écart type.

a- Calcul des IC50

IC50 (concentration inhibitrice de 50%), aussi appelée EC50 (Efficient concentration 50), est la concentration de l'échantillon testé, nécessaire pour réduire 50% du radical DPPH. L'acide ascorbique est utilisé comme contrôle positif, dans les deux méthodes de l'évaluation de l'activité antioxydante (DPPH), et aux mêmes conditions expérimentales. L'activité antiradicalaire est estimée selon l'équation ci-dessous :

$$\% \text{ Activité antiradicalaire} = \frac{\text{Abs contrôle} - \text{Abs échantillon}}{\text{Abs contrôle}}$$

Abs contrôle = l'acide ascorbique

Cette approche quantitative permet de déterminer l'IC50 qui représente la concentration de produit pur ayant une activité antiradicalaire de 50 %. Elle a été exprimée en µg/ml

b- Tests in vitro de l'activité antioxydante

L'activité antioxydante des phases d'*Inula viscosa* ont été évaluée par leur activité inhibitrice de la formation des radicaux DPPH. La substance de référence était l'acide ascorbique. Ces tests ont été réalisés systématiquement au moins 3 fois pour chaque échantillon les résultats sont regrouper dans le tableau III.2.

Tableau III. 2. Résultats d'absorbance de DPPH.

	Absorbance			
	(1)	(2)	(3)	Moy
DPPH	0.710	0.715	0.708	0.711
Ether Diéthylique	0.440	0.422	0.421	0.428
Acétate d'éthyle	0.144	0.129	0.128	0.124
BuOH	0.115	0.111	0.112	0.113
Ac. Ascorbique	0.065	-	-	0.065

Le pourcentage de piégeage du radical est calculé selon l'équation suivante :

$$[(A1 - A2) / A1] \times 100$$

A1 : absorbance du contrôle (solution du DPPH sans extrait).

A2 : absorbance en présence d'extrait.

• **Ether Diéthylique :**

$$[(0.711 - 0.428) / 0.711] \times 100 = 39.80 \%$$

• **Acétate d'éthyle:**

$$[(0.711 - 0.124) / 0.711] \times 100 = 82.56 \%$$

• **BuOH :**

$$[(0.711 - 0.113) / 0.711] \times 100 = 84.11 \%$$

• **Acide Ascorbique :**

$$[(0.711 - 0.065) / 0.711] \times 100 = 90.86 \%$$

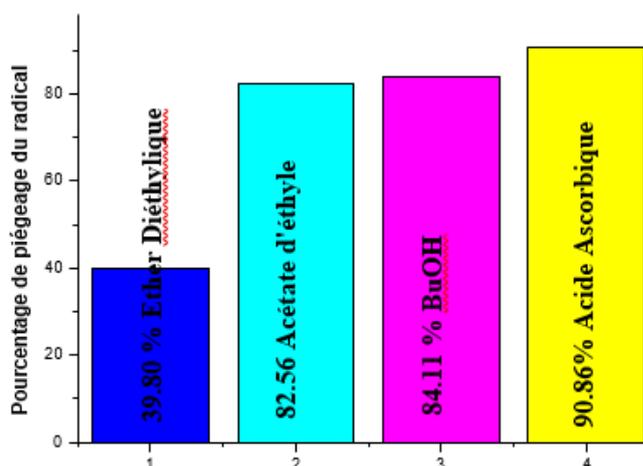


Figure III. 2. Histogramme représentatif du pourcentage de piégeage du radical (DPPH) de la plante *Inula viscosa*.

c- Détermination du pouvoir antiradicalaire

On peut conclure que parmi les trois phases étudiées de l'extrait du MeOH, deux phases présentent des activités antioxydantes les plus intéressantes car elles sont significatives dans le test DPPH les phases : acétate d'éthyle et BuOH.

Tableau III. 3. Résultats du pouvoir antiradicalaire.

	IC ₅₀ (mg)	ARP
Ether Diéthylique	0.56	1.78
Acétate d'éthyle	0.09	11.11
BuOH	0.07	14.28

III.1.2 Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait n-butanol de la plante *Inula viscosa* sur la corrosion de l'acier APLI 5 Gr-B dans le milieu 1M HCl

III.1.2.1 Electrolyte

L'électrolyte est une solution d'acide chlorhydrique une fois molaire qui est obtenu par dilution de l'acide commercialisé concentré avec de l'eau distillée.

Les essais ont été effectués dans un milieu aéré normal, sans agitation dans une solution acide de 1M HCl sans et avec l'ajout de différentes concentrations des deux extraits : Dichlorométhane et butanolique de la plante *Inula viscosa*. La gamme de concentration utilisée pour l'extrait d'acétate d'éthyle varie de 100 mg l⁻¹ à 600 mg l⁻¹ et de 100 mg l⁻¹ à 600 mg l⁻¹ pour l'extrait butanolique.

III.1.2.2 Isotherme d'absorption pour l'extrait n-butanol

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est la conséquence, dans la plupart des cas, de leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types à savoir l'absorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte.

À température constante, la relation qui lie la quantité de matière absorbée à sa concentration est connue sous le nom d'isotherme d'absorption. Une bonne interprétation de ces courbes est un complément important susceptible de déterminer le mécanisme d'inhibition de corrosion par ces composés. De nombreux travaux ont été consacrés au développement d'expressions mathématiques qui caractérisent les isothermes d'absorption. Le tracé d'isothermes et la détermination de grandeurs thermodynamiques liées à l'adsorption, à savoir, l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre d'absorption, permettent d'expliquer le phénomène. Les isothermes les plus fréquemment utilisés sont Langmuir, Frumkin, Temkin, Freundlich.

Toutes ces isothermes sont de forme générale suivante :

$$f(\theta, x) \exp(-2\alpha\theta) = KC_{inh} \dots \dots \dots (III. 4)$$

Où $f(\theta, x)$ est le facteur de configuration qui dépend du modèle physique et des hypothèses sous-jacentes à la dérivation de l'isotherme, θ taux de recouvrement superficielle, C_{inh} , la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte, x facteur de taille, a paramètre d'interaction moléculaire et de la constante d'équilibre du processus d'absorption (K). Le degré de couverture de surface (θ) a été évalué à partir des mesures de perte de masse par l'équation (III.5) :

$$\theta = 1 - \frac{w_{inh}}{w_0} \dots \dots \dots (III. 5)$$

Où W_0 et W_{inh} représentent respectivement, la vitesse de corrosion de l'acier dans un milieu HCl 1M, sans et avec inhibiteur. Pour la présente étude, les changements dans le taux de recouvrement de surface (θ) sont évalués en utilisant différents modèles au même niveau de température. Ces modèles comprennent Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin. Pour ces isothermes, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

➤ **L'isotherme de Langmuir** (Langmuir et al, 1917) :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \dots \dots \dots (III. 6)$$

➤ **L'isotherme de Temkin** (Temkin et al, 1940) :

$$\exp(-2\alpha\theta) = KC_{inh} \dots \dots \dots (III. 7)$$

➤ **L'isotherme de Freundlich** (Freundlich et al, 1907) :

$$\theta = KC_{inh}^n \dots \dots \dots (III. 8)$$

➤ **L'isotherme d'adsorption de Frumkin** (Frumkin et al, 1964) :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \exp(-2\alpha\theta) = KC_{inh} \dots \dots \dots (III. 9)$$

Où K est la constante d'équilibre, C_{inh} concentration d'inhibiteur et θ est le degré de couverture superficielle des inhibiteurs.

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

Le choix d'un modèle adéquat dépend de la valeur du coefficient de corrélation r^2 . Ainsi l'isotherme, ayant la plus haute valeur de r^2 , peut être choisie pour expliquer les changements dans la performance d'adsorption des inhibiteurs.

Tableau III. 4. Coefficient de corrélation.

Isotherm	Equation linéaire	r^2
Langmuir	$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$	0.99654
Temkin	$\theta = \frac{1}{\alpha} \log KC$	0.9471
Frumkin	$\log \frac{\theta}{C(1-\theta)} = \log K + \alpha\theta$	0.9051
Freundlich	$\log \theta = \log K + \log C$	0.9685

Ce procédé nous permet de déclarer que l'absorption de l'inhibiteur en surface de l'acier

API 5 L Gr - B obéit au modèle de Langmuir dans le domaine de la concentration et des études de température tableau III,4.

L'analyse des résultats et en particulier, le coefficient de corrélation r^2 , révèle que l'interaction inhibiteur/acier est mieux décrite par le modèle d'adsorption de Langmuir.

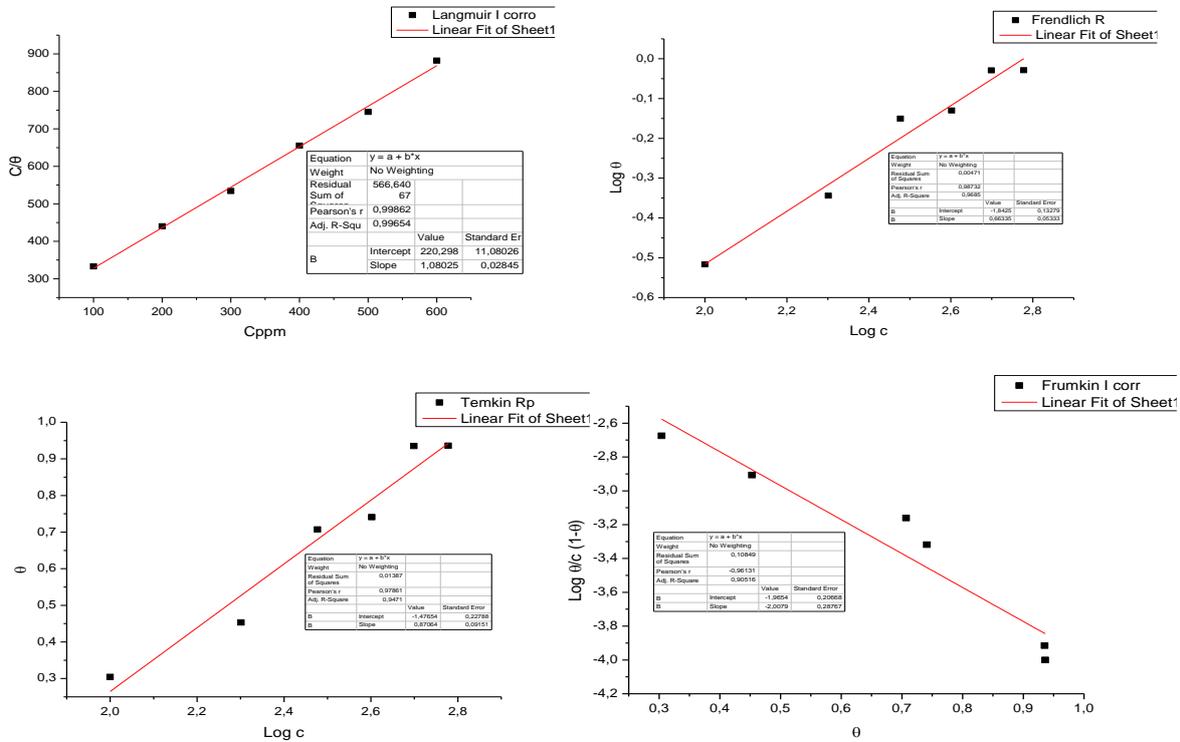
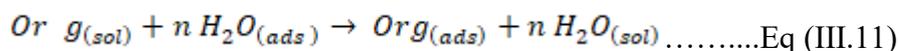


Figure III. 3. Isothermes pour l'adsorption d'extrait n-butanolique d'*Inula viscosa* à la surface du carbone acier dans 1M HCl avec méthode de mesure de polarisation.

Comme mentionné précédemment, l'isotherme de Langmuir repose sur trois hypothèses : un recouvrement monocouche, l'équivalence des sites et l'indépendance des sites [6]. Très fréquemment dans des systèmes en solution, lorsqu'une espèce est adsorbée à partir d'une solution, une autre espèce doit être désorbée pour des raisons de bilan de charge. Deuxièmement, l'existence d'une hétérogénéité de surface (c'est-à-dire une distribution de l'énergie de surface de l'adsorbant) qui s'écarte clairement de l'importante hypothèse de Langmuir de l'équivalence du site d'adsorption. C'est pourquoi plusieurs auteurs [7-8] proposent l'isotherme de Langmuir modifié qui pourrait être appliqué à ce phénomène. Cette modification est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{n}{K} + nC_{inh} \dots \dots \dots \text{Eq (III.10)}$$

Où n est la pente des droites de la forme linéaire de l'isotherme de Langmuir. L'adsorption de molécules organiques à partir de solutions aqueuses est donc une réaction de remplacement selon la réaction suivante :



Où "sol" et "ads" se réfèrent aux phases aqueuses et adsorbées, et n est le nombre de molécules d'eau qui doivent être désorbées de la surface métallique pour s'adapter à la molécule organique [9].

Notons que d'autres facteurs peuvent influencer le processus d'adsorption. La taille des molécules organiques des inhibiteurs et à la présence d'atome polaire (O) qui peuvent être adsorbé sur les sites cathodiques et anodiques de la surface métallique, telles espèces adsorbées interagissent par répulsion ou attraction mutuelle.

III.1.2.3 Mécanisme d'adsorption de pour l'extrait butanolique

Le tracé de l'isotherme de Langmuir permet la détermination de la constante d'équilibre du processus d'adsorption (K_{ads}) de l'inhibiteur à chaque température, par laquelle on peut calculer l'énergie libre d'adsorption ΔG°_{ads} en utilisant la relation III.12 [10].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(C_{solvant} \cdot K_{ads}) \dots\dots\dots Eq (III.12)$$

R : la constante des gaz parfait = $8.314 J K^{-1} mol^{-1}$

T : la température en Kelvin.

$C_{solvant}$: La concentration de l'eau dans la solution en $mg/l = 10^6$

Tableau III. 5. Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de l'EBIV sur la surface de l'acier API 5 L Gr – B.

Temperature (°C)	r ²	K_{ads} (L/mg)	ΔG°_{ads} (KJ/mol)
20	0.8969	0.06323	-26.94
30	0.9128	0.0407	-26.75
40	0.87938	0.014579	-24.26
50	0.79714	0.001462	-19.57

Dans le présent travail les valeurs de ΔG°_{ads} varient entre -26.94 et -19.57 KJ/mol. Les signes négatifs de ces valeurs indiquent la spontanéité du processus d'adsorption de l'EBIV sur la surface métallique [11].

Ces valeurs sont voisines de -20 KJ/mol, ce qui indique que l'adsorption des molécules de cet extrait sur la surface de l'acier est de type physique aux différentes températures (tableau III.5).

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) peut être calculée en utilisant la relation de Van't Hoff [12] :

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT^2} \dots \dots \dots \text{Eq (III.13)}$$

Par intégration, l'équation devient comme suit :

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT} + A \dots \dots \dots \text{Eq(III.14)}$$

A: constant intégration.

La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température est une droite avec une pente $-\frac{\Delta H^\circ_{ads}}{R}$ d'où on peut tirer la valeur de (ΔH°_{ads}).

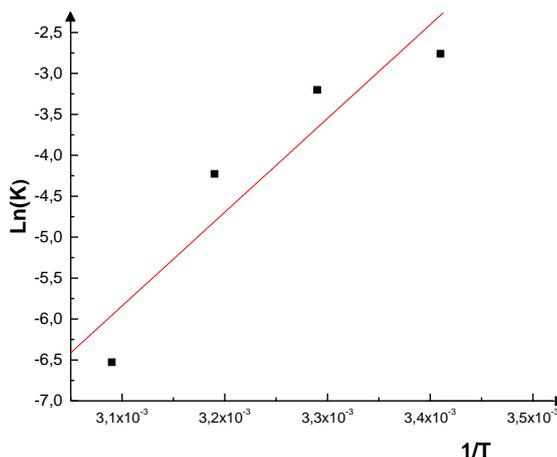


Figure III. 4. La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température.

Les valeurs de l'entropie standard d'adsorption (ΔS°_{ads}) peut être calculée par l'équation de Gibbs-Helmholtz: [13, 14].

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T \Delta S^\circ_{ads} \dots \dots \dots \text{Eq (III.15)}$$

Alors

$$\Delta S^\circ_{ads} = \frac{\Delta H^\circ_{ads} - \Delta G^\circ_{ads}}{T} \dots \dots \dots \text{Eq (III.16)}$$

Tableau III. 6. Paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption de l'EBIV sur la surface de l'acier grade API 5 L Gr – B.

Temperature (K)	ΔG°_{ads} (KJ/mol)	ΔH°_{ads} (KJ/mol)	ΔS°_{ads} (J/mol)
20	-26.94	-95.2119	-232.89
30	-26.75		-225.84
40	-24.26		-226.57
50	-19.57		-234.08

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption montrent que la variation d'enthalpie d'adsorption est négative processus exothermique ce qui prouve que l'adsorption est physique. $\Delta S^{\circ}_{ads} < 0$ indiquant la diminution du désordre lors de la formation des réactifs en complexe active Tableau III. 6. Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} et avoisinant de -20 KJ/mol confirme que le type d'adsorption sur l'acier garde B est physique (physisorption).

III.1.2.4 Etude électrochimique

Les essais électrochimiques peuvent être évaluées par une mesure du potentiel de corrosion, la densité du courant de corrosion déduite des courbes de polarisation et sur la résistance à la corrosion et le mécanisme réactionnel mis en jeu peuvent être évaluée par la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E).

III.1.2.4.1 Courbes de polarisation

Les courbes de Tafel présentées sur les figures III.5, III.6, III.7 et III.8, sont réalisées à des températures 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C. Ces courbes nous ont permis de déterminer, pour chaque température, le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité du courant de corrosion (i_{corr}). Les résultats de l'exploitation des courbes de Tafel, sont regroupés dans les tableaux III.7, 8, 9 et 10.

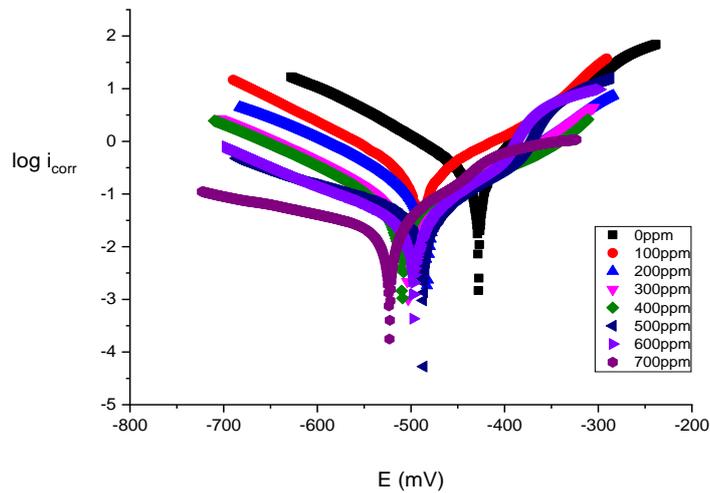


Figure III.5. Présentation du tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante *Inula viscosa* dans la solution 1M HCl à température 20 °C.

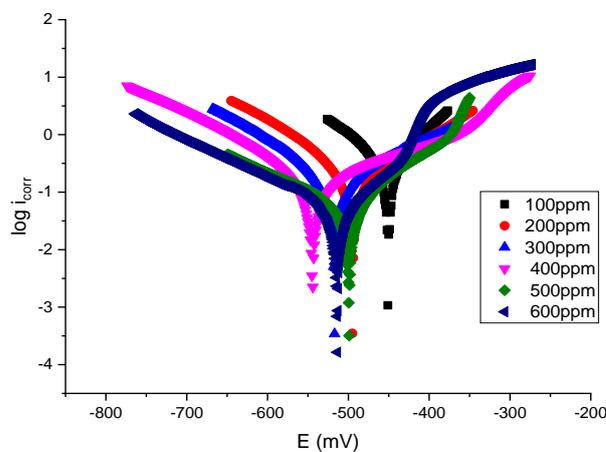


Figure III. 6. Présentation du tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante *Inula viscosa* dans la solution 1M HCl à température 30 °C.

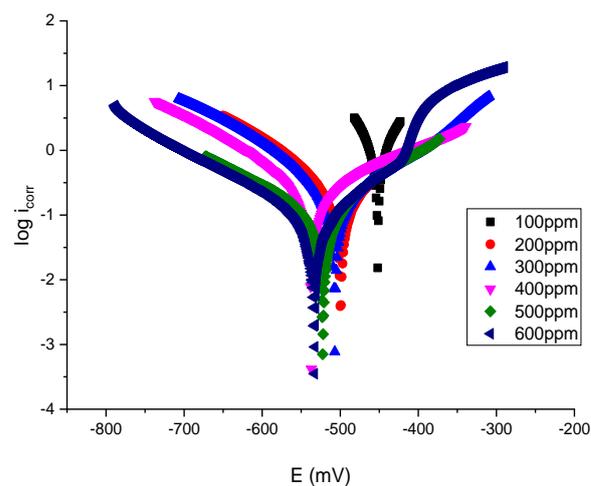


Figure III. 7. Présentation du tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante *Inula viscosa* dans la solution 1M HCl à température 40 °C.

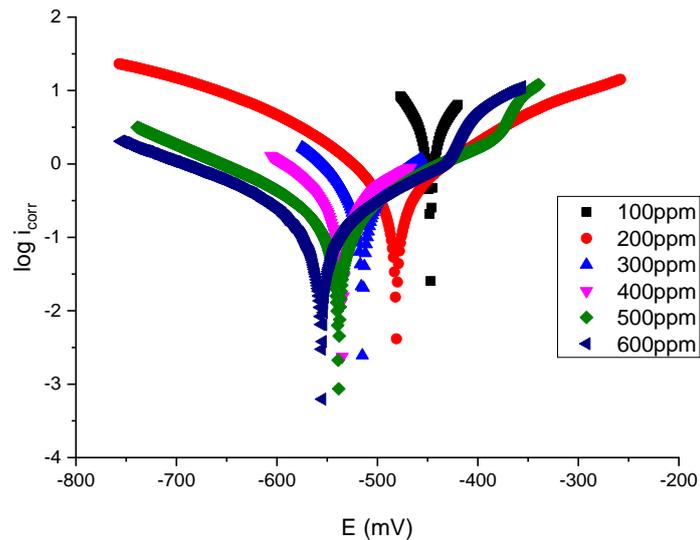


Figure III. 8. Présentation du tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante *Inula viscosa* dans la solution 1M HCl à température 50 °C.

Tableau III. 7. Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier API 5 L Gr – B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de la phase butanolique à températures 20 °C.

C (ppm)	-E (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	βa (mV /dec)	$-\beta c$ (mV /dec)	θ	EI %
0	427.8	0.3402	75.1	113.4	/	/
100	489.1	0.2367	122.6	111.1	0.3042	30.42
200	489.2	0.1860	124.1	142.5	0.4533	45.33
300	503.3	0.0995	120.8	140.0	0.7075	70.75
400	509.6	0.0881	187.2	138.2	0.7410	74.10
500	510.1	0.0218	77.4	149.1	0.9359	93.59
600	520.5	0.0217	79.5	127.8	0.9362	93.62
700	502.6	0.0289	84.7	269.3	0.9379	91.79

Tableau III.8. Paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L Gr – B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de la phase butanolique à températures 30 °C.

C (ppm)	-E (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	βa (mV /dec)	$-\beta c$ (mV /dec)
0	427.8	0.3402	75.1	113.4
100	450.8	0.2832	76.4	85.2
200	494.8	0.2069	144.5	108.7
300	517.2	0.1577	160.9	115.0
400	544.3	0.1530	222.0	136.3
500	550.6	0.0447	81.9	149.2
600	561.7	0.0429	87.1	148.2

Tableau III.9. Paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L Gr – B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de la phase butanolique à températures 40 °C.

C (ppm)	-E (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	βa (mV /dec)	$-\beta c$ (mV /dec)
0	427.8	0.3402	75.1	113.4
100	451.8	1.4228	26.1	31.4
200	499.3	0.3881	192.0	158.7
300	507.0	0.3323	150.9	149.2
400	537.0	0.2400	206.7	135.7
500	522.3	0.0972	118.7	163.2
600	532.8	0.0803	116.1	157.8

Tableau III.10. Paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L Gr – B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de la phase butanolique à températures 50 °C.

C (ppm)	-E (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	βa (mV /dec)	$-\beta c$ (mV /dec)
0	427.8	0.3402	75.1	113.4
100	447.2	1.2616	23.4	33.2
200	481.3	0.3925	118.8	119.5
300	515.0	0.2667	82.0	71.9
400	535.2	0.2403	113.8	93.9
500	538.6	0.2069	150.0	170.2
600	555.8	0.2017	110.6	201.7

Les courbes de Tafel des extraits sont presque superposables. Tandis que l'examen des tableaux montre que la concentration 600 ppm présente la densité de courant de corrosion la

moins élevée. Cette faible densité de courant montre l'existence d'une couche protectrice de l'extrait sur la surface de l'acier. On conclut que l'augmentation de la température augmente aussi le courant de corrosion.

Le tableau III.11 regroupe les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées à partir des courbes de polarisation.

Tableau III. 11. Les valeurs de l'efficacité inhibitrice avec 600 ppm de l'inhibiteur à différentes températures, déterminés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

<i>EI (%)</i>				
C (ppm)	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
600	92.37	88.74	86.00	54.33

On peut dire que l'efficacité inhibitrice diminue rapidement avec la température et atteint une valeur minimale de 54.33 % à la température de 50 °C Tableau III. 11.

III.1.2.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le diagramme d'impédance électrochimique suivant la représentation de Nyquist. Les essais ont été effectués à différentes concentrations de l'extrait pendant 60 min d'immersion à différentes températures et dans une gamme de fréquence allant de 10 Mhz à 100 KHz.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone immergé dans la solution d'acide HCl 1M obtenus expérimentalement en absence et en présence de différentes concentrations des extraits, sont enregistrés sur les figures III.9,10,11, et 12. Ces diagrammes d'impédance ne sont pas des demi-cercles parfaits, phénomènes attribués à la dispersion en fréquence de l'impédance interfaciale, généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [15].

Notons que les boucles de Nyquist dans HCl 1M, sans et avec l'ajout des inhibiteurs, présentent une seule boucle capacitive légèrement déformée, ce qui indique que la corrosion de l'acier est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [16]. De plus, les diamètres de ces boucles augmentent avec la concentration en inhibiteurs, indiquant un accroissement dans le pouvoir protecteur. Ce résultat traduit l'influence des inhibiteurs sur le processus à l'interface acier/milieu acide [17].

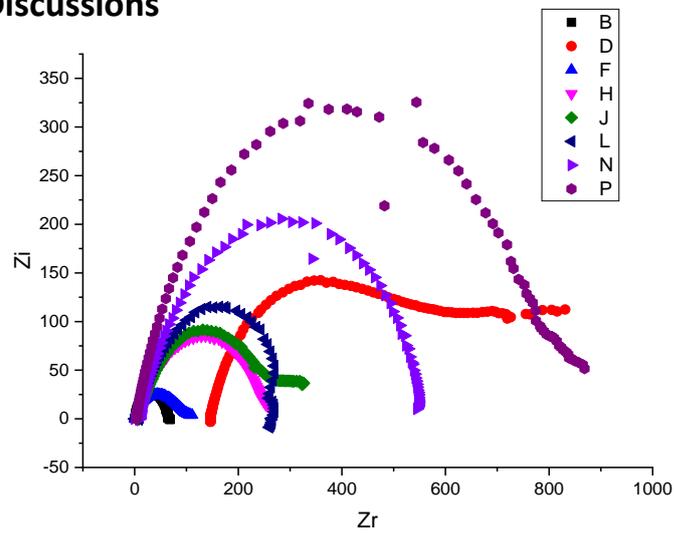


Figure III. 9. Présentation du tracé des courbes d'impédance en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante *Inula viscosa* dans la solution 1M HCl à température 20 °C.

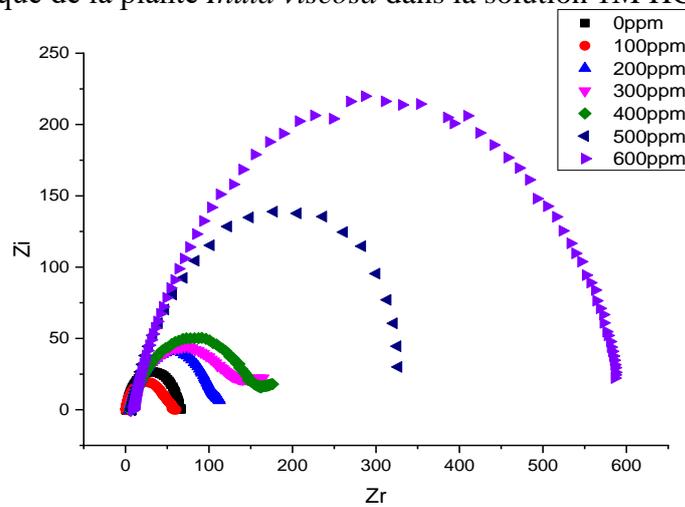


Figure III. 10. Présentation du tracé des courbes d'impédance en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante *Inula viscosa* dans la solution 1M HCl à température 30 °C.

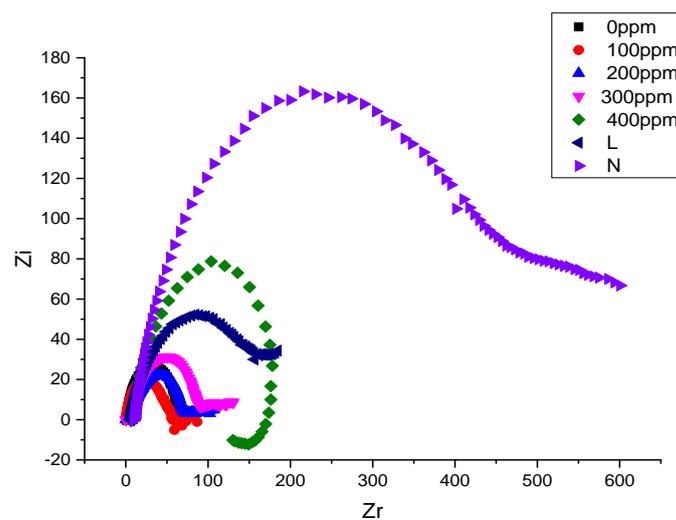


Figure III. 11. Présentation du tracé des courbes d'impédance en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante *Inula viscosa* dans la solution 1M HCl à température 40 °C.

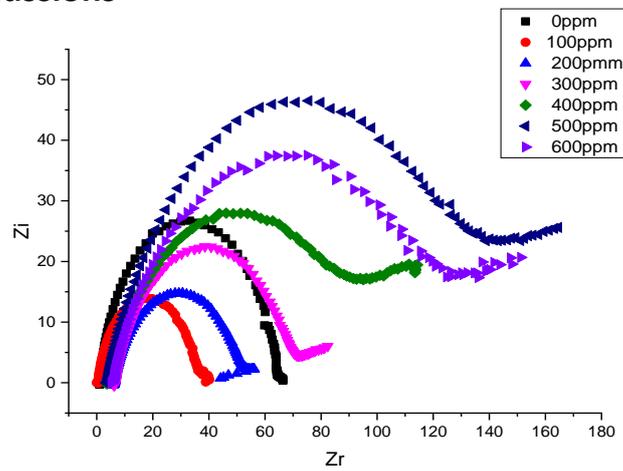


Figure III. 12. Présentation du tracé des courbes d'impédance en absence et en présence de l'extrait butanolique de la plante *Inula viscosa* dans la solution 1M HCl à température 50 °C.

Les paramètres électrochimiques, y compris R_p , C_{dl} , obtenus à partir de l'ajustement des représentations de Nyquist. Les valeurs calculées de la C_{dl} et l'efficacité inhibitrice pour des différentes température, sont répertoriés dans les tableaux III.12 et III.13.

Tableau III. 12. Résultat de l'essai d'impédance électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de la phase butanolique à température 20 °C.

C (ppm)	R_p ($\Omega.cm^2$)	C_{dc} ($\mu F/cm^2$)	θ	EI (%)
0	64.53	87.79	/	/
100	88.74	160.6	0.2728	27.28
200	262.2	108.0	0.7539	75.39
300	277.3	64.27	0.7673	76.73
400	282.9	45.00	0.7719	77.19
500	539.4	40.61	0.8804	88.04
600	845.7	33.49	0.9237	92.37
700	421.6	26.87	0.8479	84.79

Tableau III. 13. Résultat de l'essai d'impédance électrochimique et efficacité inhibitrice de l'acier API 5 L Gr – B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de la phase butanolique à différentes température (30, 40 et 50 °C) .

C(ppm)	30 °C		40 °C		50 °C	
	R_p ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)
100	78.99	127.8	48.75	130.5	37.40	134.4
200	112.4	89.42	65.96	76.24	46.83	84.95
300	132.0	67.50	85.03	52.40	65.35	60.88
400	157.1	45.37	172.9	46.0	93.20	53.95
500	362.4	43.90	179.0	44.44	140.4	40.35
600	573.2	38.87	461.0	38.66	141.3	40.08

L'analyse des résultats, montre que les valeurs de C_{dl} ont diminué, et la résistance de polarisation a augmenté, avec l'augmentation de la concentration de l'extrait. L'augmentation de la résistance de transfert de charge et la diminution de la capacité de la double couche C_{dl} peuvent être attribuées à l'adsorption des inhibiteurs sur la surface du métal conduisant à la formation d'un film (couche protectrice) sur ce dernier. Ce qui réduit le taux de corrosion de l'acier [18].

L'efficacité maximale d'inhibition qui a été obtenue à la concentration critique (Tableau III.12) de l'extrait à 20 °C est de :

✓ 77.19 % en présence de 400 mg L⁻¹ de l'EBIV.

✓ 88.04 % en présence de 500 mg L⁻¹ de l'EBIV.

✓ 92.37 % en présence de 600 mg L⁻¹ de l'EBIV.

L'efficacité inhibitrice calculée à 20 °C à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 92.37 % en présence d'une concentration de 600 ppm.

L'augmentation de la température diminue le phénomène d'inhibition. La température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur de la molécule. Il semble donc que les flavonoïdes responsables de l'inhibition agissent par adsorption physique sur la surface métallique. L'extrait butanolique de la plante *Inula Viscosa* présente une meilleure efficacité de 92.37 % à 20 °C.

III.1.2.5 Etude théorique pour quatre flavonoïdes de la plante *Inula viscosa*

Le calcul des modèles moléculaires des différentes molécules a été réalisé avec le package Gaussien 09 [19]. La base de données du logiciel Gauss view 5 a été utilisée pour la visualisation [20]. Les calculs de chimie quantique ont été effectués à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité DFT avec la fonction d'échange à trois paramètres de Beck, ainsi que la fonctionnelle de corrélation non locale de Lee-Yang-Parr (B3LYP) avec un ensemble de base 6-31G (d, p). Les analyses FMO et la surface du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des composés ont été étudiées. En outre, des descripteurs chimiques quantiques ont été calculés pour prédire l'interaction électronique entre les atomes de surface de l'acier et les inhibiteurs.

III.1.2.5.1 Optimisation de la structure

Les structures moléculaires optimisées des flavonoïdes ou Flav (Flav1, Flav2, Flav3, Flav4) [21] :

Flav1: 3-O-acétylaromadendrine.

Flav2: 3-O-acétyl-7-O-méthylaromadend.

Flav3: 3-O-acétyltaxifoline.

Flav4: 3-O-acétylpadmatine.

Ont été obtenus au niveau B3LYP / 6-31G (d, p) en phase gazeuse et présentés sur la figure III.13. L'énergie de stabilisation et le moment dipolaire μ des structures optimisées sont donnés en Tableau III.14.

Tableau III. 14. L'énergie de stabilisation E et le moment dipolaire calculés pour les flavonoïdes.

	Flav1	Flav2	Flav3	Flav4
E stability (kcal/mol)	-741486.22	-766153.68	-788687.09	-813355.07
Dipole Moment μ (Deby)	7.07	4.44	8.011	5.73

Les résultats donnés dans le tableau III.14 signifient que flav 4 est plus stable que les autres. Cette stabilité diminue comme suit : Flav4 > Flav3 > Flav2 > Flav1. Les valeurs du moment dipolaire montrent que Flav2 est le composé polaire le plus bas avec 4,44 Deby suivi de Flav4 (5,73) et Flav1 (7,07) et enfin Flav3 (8.01). Ainsi, on peut dire que la faible valeur peut bénéficier de l'accumulation des molécules de l'inhibiteur sur la surface métallique [22].

III.1.2.5.2 Les orbitales moléculaires frontières et les descripteurs de réactivité chimique

Les orbitales moléculaires frontières FMO nous a donné l'écart énergétique entre l'*HOMO* (highest occupied molecular orbital) et *LUMO* (lowest unoccupied molecular orbital). L'*HOMO* est considéré en tant que nucléophile qui donne des électrons et *LUMO* peut être un électrophile qui accepte les électrons de nucléophile [23,24]. Selon les énergies *HOMO* et *LUMO*, nous pouvons calculer le descripteur de réactivité [25,26] tels que l'affinité électronique (A), le potentiel d'ionisation (I), électronégativité (χ), dureté globale (η), douceur (S). Ces paramètres calculés pour les composés sont résumés dans le tableau III.23

Sur la figure III.14, nous traçons les énergies et les formes de l'*HOMO* et *LUMO* de structures optimisées. Comme on le voit sur la figure III.14, nous avons observé que l'*HOMO* et le *LUMO* de tous les flavonoïdes ont la même forme et principalement répartie sur toute la molécule de la même manière. L'*HOMO* est localisé sur les cycles aromatiques et l'oxygène, elles se sont formées à partir des orbitales liantes de type π et d'orbitales non-liantes de type n . Les *LUMO* sont des orbitales moléculaires anti-liantes de type π^* des cycles aromatiques.

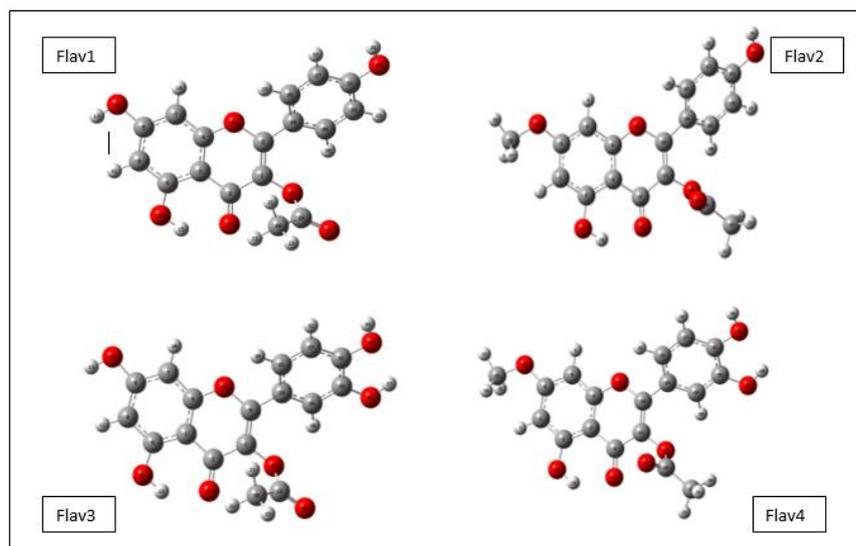


Figure III. 13. Structures optimisées pour les différents Flav.

Tableau III. 15. Les descripteurs de la réactivité chimique calculés de différents Flavs par B3LYP \ 6-31G (d, p).

	Flav1	Flav2	Flav3	Flav4
E_{HOMO}	-6.018	-5.80	-5.94	-5.76
E_{LUMO}	-2.012	-1.72	-1.98	-1.70
$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$	4.00	4.08	3.96	4.02
$I = -E_{HOMO}$	6.01	5.80	5.94	5.76
$A = -E_{LUMO}$	2.01	1.72	1.98	1.70
$\chi = (I+A)/2$	4.01	3.76	3.96	3.73
$\eta = (I-A)/2$	2	2.04	1.98	2.03
$S = 1/\eta$	0.5	0.49	0.5	0.49
ΔN	0.74	0.79	0.76	0.80

La réactivité chimique est le résultat de l'interaction entre les niveaux de l'*HOMO* et de *LUMO* des espèces en réaction. Plus la valeur de l'énergie *HOMO* est élevée, plus l'inhibiteur a la possibilité de donner des électrons à l'orbitale d inoccupée de la surface métallique et plus son efficacité d'inhibition est grande. [27,28] Les résultats du tableau 15 ont montré que d'après les valeurs de l'énergie *HOMO* pour les quatre Flavs, la différence est d'environ 0,25 eV. Les inhibiteurs Flav4 et Flav2 ont la valeur d'énergie *HOMO* la plus élevée égale respectivement à -5,76 eV et -5,80 eV. Encore, plus la valeur d'énergie *LUMO* est faible, plus la capacité d'acceptation d'électrons des orbitales métalliques occupées est grande. En ce qui concerne la valeur inférieure de ΔE , plus la libération d'électrons serait facile et plus l'adsorption serait forte [29]. Dans ce contexte, les résultats du tableau 15 ont démontré qu'il y a une petite différence dans les valeurs d'énergie *LUMO* et ΔE entre les différents Flavs. Les valeurs inférieures montrées avec Fav1 et Flav3 (4,00 eV et 3.96 eV).

Le nombre d'électrons transférés (ΔN) a également été calculé en fonction de la méthode de la chimie quantique [30], en suivant l'équation :

$$N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})}$$

En utilisant la valeur théorique, $\chi_{Fe} = 7 \text{ eV / mol}$ et la valeur de $\eta_{Fe} = 0 \text{ eV / mol}$ pour le fer (acier). Si la valeur de ΔN est inférieure à 3,6, l'efficacité de l'inhibition accroît avec l'augmentation de la capacité de don d'électrons de l'inhibiteur à la surface métallique [31]. Les résultats ont montré une tendance similaire des Flav2 et Flav4 à transférer des électrons (0,79, 0,8 respectivement) par rapport aux Flav1 et Flav3 dont les valeurs sont les plus faibles.

III.1.2.5.3 Surface de potentiel électrostatique moléculaire

La surface du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) donne une idée de l'attaque électrophile et nucléophile dans la molécule. Dans la figure III.15, nous avons montré la surface MEP des Flavs. Les régions de couleur bleu montrent les parties de potentiel électrostatique positives, tandis que les régions rouges montrent les parties négatives. Nous avons également calculé les charges de potentiel électrostatique des molécules comparées aux charges NBO. Les résultats sont donnés dans le tableau III.16. La distribution des charges indique les parties polaire et apolaire dans les molécules (Figure III.14). La couleur rouge montre une charge négative et le vert présente la positive.

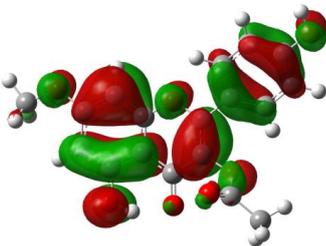
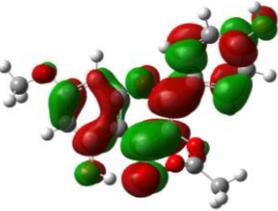
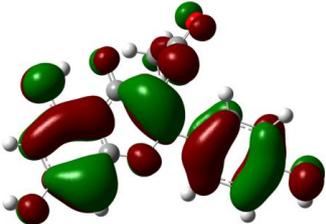
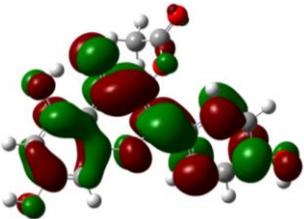
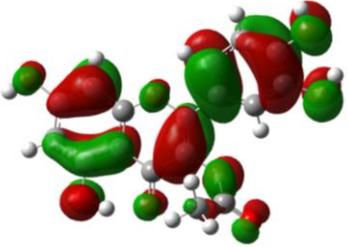
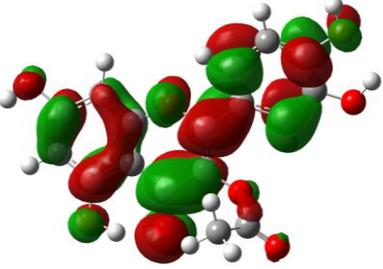
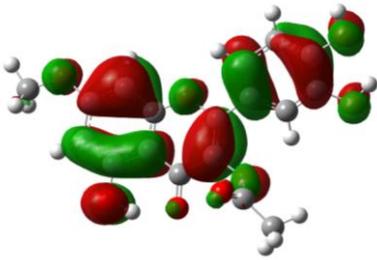
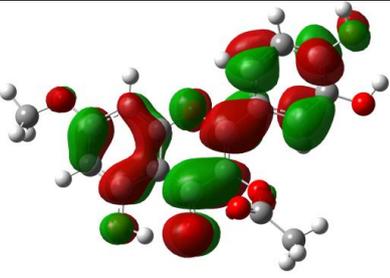
	HOMO	LUMO
Flav1		
Flav2		
Flav3		
Flav4		

Figure III. 14. L'orbitale moléculaire frontière des structures optimisées.

Tableau III. 16. L'ESP et les charges atomiques NBO des différents Flav.

Charge atomique											
Flav1			Flav2			Flav3			Flav4		
N	ESP	NBO		ESP	NBO		ESP	NBO		ESP	NBO
C1	-0.064	0.15	C1	-0.59	-0.39	C1	-0.067	0.16	C1	-0.58	-0.39
C2	0.59	0.46	C2	0.62	0.43	C2	0.58	0.46262	C2	0.61	0.41
C3	-0.62	-0.26	C3	-0.72	-0.26	C3	-0.61	-0.26	C3	-0.69	-0.26
C4	0.48	0.37	C4	0.65	0.36	C4	0.46	0.37327	C4	0.627	0.36
C5	0.29	0.36	C5	-0.68	-0.35	C5	0.33	0.36261	C5	-0.67	-0.35
C6	0.65	0.41	C6	0.59	0.36	C6	0.64	0.41085	C6	0.59	0.36
C7	-0.51	-0.36	H7	0.21	0.25	C7	-0.50	-0.36	H7	0.21	0.25
C8	0.53	0.37	C8	0.70	0.47	C8	0.52	0.37	C8	0.67	0.47
C9	-0.64	-0.39	H9	0.22	0.26	C9	-0.63	-0.39	H9	0.22	0.26
H10	0.21	0.26	C10	0.22	0.36	H10	0.21	0.26	C10	0.26	0.36
H11	0.22	0.25	C11	-0.11	0.17	H11	0.22	0.25	C11	-0.11	0.17
O12	-0.53	-0.67	O12	-0.30	-0.51	O12	-0.53	-0.67	O12	-0.30	-0.51
H13	0.41	0.49	O13	-0.56	-0.68	H13	0.41	0.49	O13	-0.56	-0.68
O14	-0.55	-0.68	H14	0.43	0.52	O14	-0.55	-0.68	H14	0.43	0.52
H15	0.41	0.52	O15	-0.31	-0.46	H15	0.41	0.52	O15	-0.30	-0.46
O16	-0.29	-0.46	O16	-0.55	-0.63	O16	-0.29	-0.46	O16	-0.54	-0.63
O17	-0.51	-0.64	O17	-0.35	-0.55	O17	-0.51	-0.63	O17	-0.35	-0.55
C18	0.67	0.84	C18	0.75	0.83	C18	0.68	0.84	C18	0.77	0.83
O19	-0.46	-0.55	C19	-0.48	-0.78	O19	-0.46	-0.54	C19	-0.52	-0.78
C20	-0.35	-0.81	H20	0.14	0.25	C20	-0.36	-0.81	H20	0.15	0.26
H21	0.08	0.25	H21	0.13	0.26	H21	0.087	0.25	H21	0.14	0.26
H22	0.12	0.28	H22	0.15	0.27	H22	0.11	0.27	H22	0.16	0.27
H23	0.11	0.27	O23	-0.48	-0.56	H23	0.11	0.26	O23	-0.49	-0.56
C24	-0.07	-0.14	C24	0.045	-0.13	C24	-0.072	-0.12	C24	0.015	-0.11
C25	-0.04	-0.18	C25	-0.091	-0.18	C25	-0.12	-0.21	C25	-0.16	-0.21
C26	-0.05	-0.18	C26	-0.13	-0.18	C26	-0.22	-0.24	C26	-0.26	-0.24
C27	-0.36	-0.31	C27	-0.33	-0.31	C27	-0.29	-0.30	C27	-0.27	-0.30
H28	0.12	0.25	H28	0.14	0.25	H28	0.13	0.25	H28	0.15	0.25
C29	-0.28	-0.28	C29	-0.24	-0.28	C29	0.27	0.28	C29	0.29	0.28
H30	0.13	0.27	H30	0.15	0.26	H30	0.19	0.28	H30	0.19	0.26
C31	0.43	0.34	C31	0.40	0.34	C31	0.23	0.27	C31	0.21	0.27
H32	0.16	0.23	H32	0.15	0.23	H32	0.15	0.24	H32	0.15	0.24
H33	0.17	0.25	H33	0.16	0.25	O33	-0.57	-0.71	O33	-0.57	-0.71
O34	-0.53	-0.67	O34	-0.53	-0.68	H34	0.43	0.50	H34	0.44	0.50
H35	0.40	0.49	H35	0.40	0.49	O35	-0.34	-0.53	C35	-0.03	-0.33
O36	-0.30	-0.54	C36	-0.03	-0.33	O36	-0.53	-0.68	H36	0.067	0.21
			H37	0.06	0.21	H37	0.43	0.50	H37	0.095	0.23
			H38	0.09	0.23				H38	0.065	0.21
			H39	0.06	0.21				O39	-0.54	-0.69
									H40	0.43	0.50

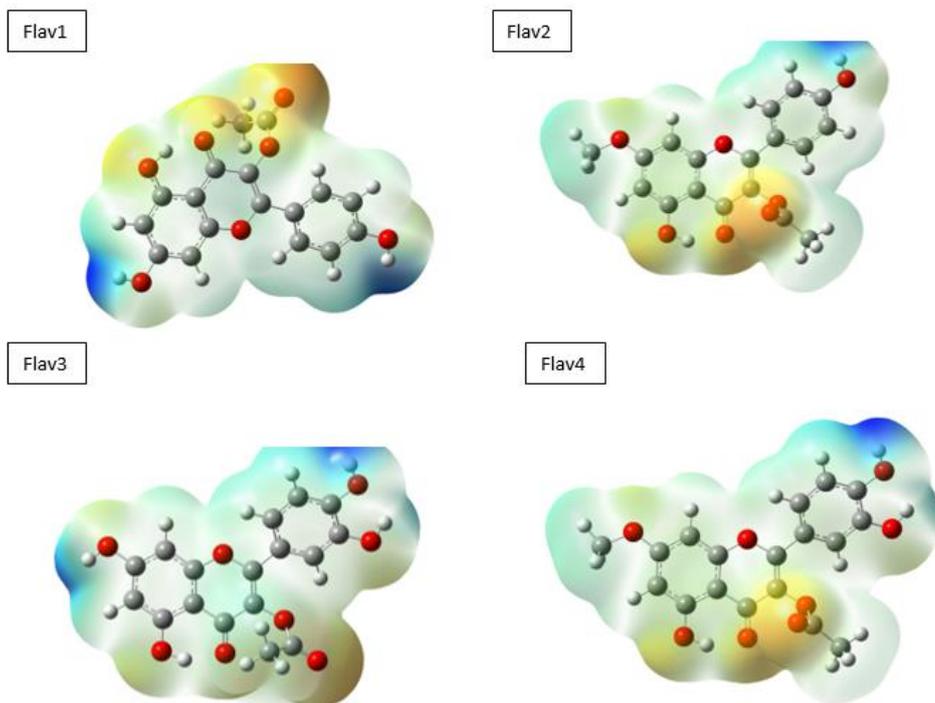


Figure III. 15. Les surfaces de potentiel électrostatique moléculaire des molécules optimisées.

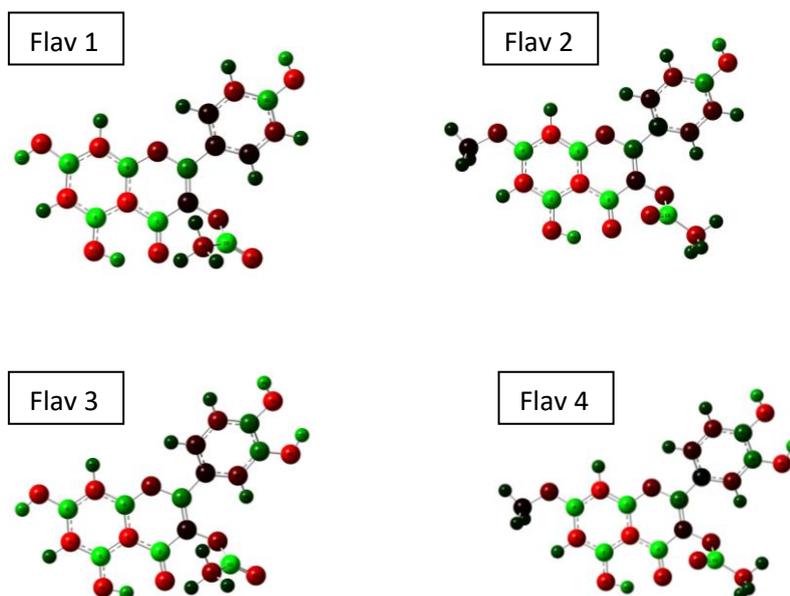


Figure III. 16. La répartition des charges ESP présentées par couleurs.

Dans ce travail, nous avons étudié théoriquement les caractères chimiques de quatre flavonoïdes comme inhibiteurs de corrosion. Les résultats ont montré que les flavonoïdes ont les mêmes propriétés et sont considérés comme de bons inhibiteurs.

III.1.2.6 Analyse de surface par microscopie électronique à balayage

Dans la figure III.17, nous pouvons remarquer la micrographie de la surface de l'immersion d'acier doux dans HCL pendant 24 heures en l'absence et en présence d'inhibiteur.

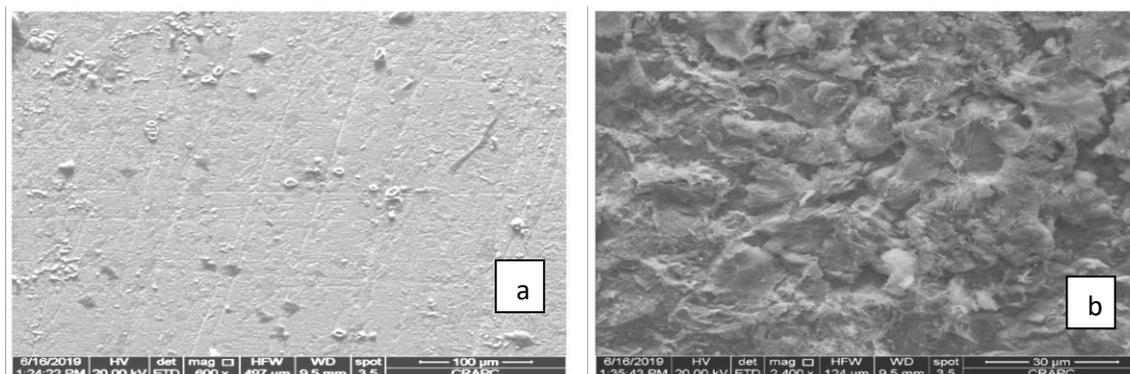


Figure III. 17. Morphologie de la surface de l'acier doux immergé dans HCL (1N) pendant 24 heures d'immersion : (a) en l'absence d'inhibiteur, (b) en présence d'inhibiteur (extrait n-butanolique).

La figure 17.a représenté évidemment la corrosion à la surface de l'acier en l'absence d'inhibiteur. Les zones grises similaires aux films d'oxyde de fer. La figure 17.b montre clairement l'état de l'acier doux lorsque l'inhibiteur est présent. Cette micrographie expose une nette amélioration de l'état de surface. Il est probable qu'une formation d'un protecteur un film sur la surface métallique apparaîtra [32].

III.1.3 Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait d'acétate d'éthyle de la plante *Inula viscosa* sur la corrosion de l'acier APLI 5 Gr-B dans le milieu 1M HCl

III.1.3.1 Méthode gravimétrique pour l'extrait de l'acétate d'éthyle

Cette méthode présente le bien fait d'avoir une mise en œuvre simple et n'exige pas un appareillage important. Les échantillons d'acier API 5 L Grade B sont totalement immergés dans la solution 1 M HCl sans et avec l'ajout de l'extrait l'acétate d'éthyle de la plante *Inula viscosa*. Après sept (07) heures d'immersion à différentes températures, la différence des masses perdue lors de l'immersion vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de l'extrait de l'acétate d'éthyle ont été calculés pour des températures d'essai allant de 20 °C, 30 °C, 40 °C et 50 °C donc on a testé à la fois l'effet de la concentration de l'extrait et l'effet de la température. La vitesse de corrosion a été calculée à partir de la perte en masse pour une surface donnée de l'échantillon pendant la durée déterminée et exprimée en ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$). Les valeurs calculées de la vitesse de corrosion et du taux de recouvrement sont regroupé dans le tableau. III. 17.

Tableau III. 17. Influence de la concentration d'EAIV sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20–50) °C.

$C(\text{mg}/\text{l}^{-1})$	20 °C			30 °C		
	V_{corr} ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	θ	EI (%)	V_{corr} ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	θ	EI (%)
Blanc	0.2215	-	-	0.3092	-	-
100	0.1124	0.4925	49.25	0.1620	0.4760	47.60
200	0.10049	0.5463	54.63	0.1490	0.5181	51.81
300	0.0853	0.6320	63.20	0.1222	0.6047	60.47
400	0.0675	0.6952	69.52	0.1067	0.6549	65.49
500	0.0551	0.7512	75.12	0.0851	0.7247	72.47
600	0.0351	0.8415	84.15	0.0697	0.7745	77.45
700	0.0453	0.7954	79.54	0.0806	0.7393	73.93
$C(\text{mg}/\text{l}^{-1})$	40 °C			50 °C		
	V_{corr} ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	θ	EI (%)	V_{corr} ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	θ	EI (%)
Blanc	0.389	-	-	0.4589	-	-
100	0.3027	0.2218	22.18	0.3664	0.2015	20.15
200	0.214	0.4498	44.98	0.3113	0.3216	32.16
300	0.1637	0.5791	57.91	0.2181	0.5247	52.47
400	0.1486	0.6179	61.79	0.1845	0.5979	59.79
500	0.1266	0.6745	67.45	0.1691	0.6351	63.91
600	0.1071	0.7245	72.46	0.1830	0.6012	60.12
700	0.1563	0.6594	65.94	0.1906	0.5846	58.45

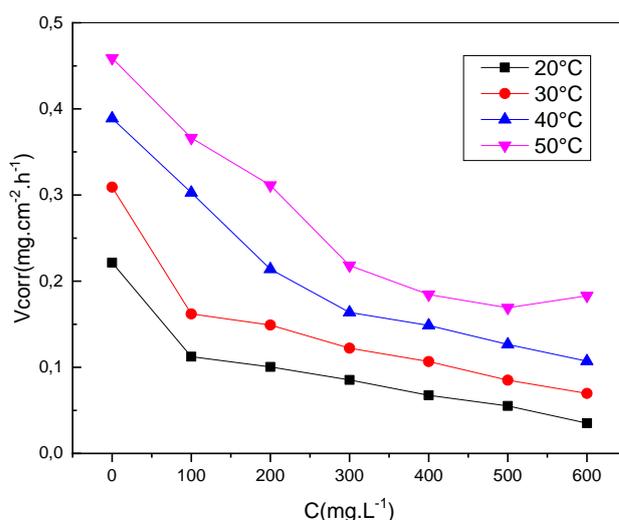


Figure III.18. Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de EAIV dans la solution 1 M HCl différentes températures.

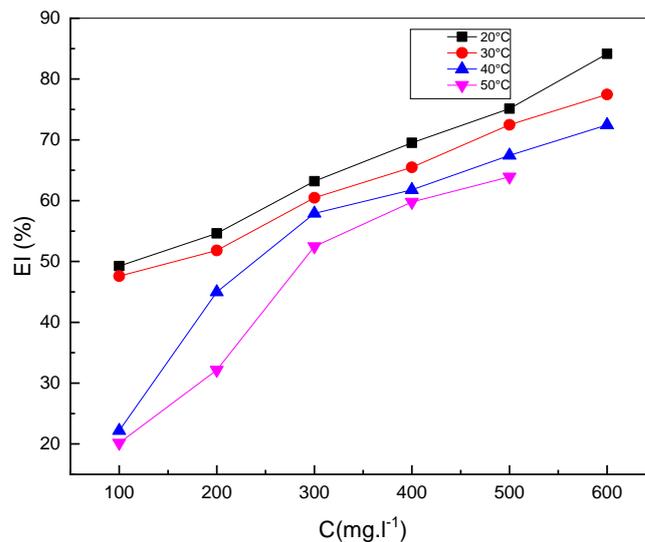


Figure III. 19. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration EAIV dans la solution HCl 1 M à différentes températures.

À partir des résultats obtenus dans le (tableau.III.17) et l'examen des (Figure III.18 et III.19) On remarque que :

- L'augmentation de la concentration de l'EAIV conduit à la diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est due à l'adsorption des composés phytochimiques de cet extrait sur la surface métallique [33].
- L'augmentation de la concentration de l'EAIV s'accompagne avec une augmentation de l'efficacité inhibitrice, qui atteint un maximum d'inhibition de l'ordre de 72.46 % à 600 ppm de l'EAIV. Cette valeur correspond à la concentration critique de l'EAIV dans la solution 1 M d'HCl.
- Dans le cadre de la hausse de la température ceci provoque l'augmentation de la vitesse de corrosion et par conséquent la diminution du taux de recouvrement et alors la diminution de l'efficacité inhibitrice, ce qui suggère que la température modifie l'interaction métal-inhibiteur.
- L'augmentation de l'efficacité inhibitrice confirme les bonnes propriétés inhibitrices de L'extrait contre la corrosion de l'acier API 5 L G B en milieu HCl 1 M.

III.1.3.2 Isotherme d'adsorption pour l'extrait acétate d'éthyle

Le coefficient de corrélation (r^2) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable. A partir du tracé des différents isothermes pour chaque température, on remarque que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité pour l'ensemble des isothermes (Tableau III.18).

Tableau III. 18. Coefficient de corrélation

	Coefficient de corrélation			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Langmuir	0.97574	0.97404	0.97947	0.96812
Temkin	0.90046	0.9105	0.9641	0.9519
Freundlich	0.9464	0.9417	0.72076	0.96522

Au cours de cette étude, différents isothermes comprenant Langmuir ont été testé afin de trouver l’isotherme d’adsorption convenable. Selon ces isothermes le taux de recouvrement θ est relié à la concentration de l’inhibiteur C_{inh} . La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration est linéaire en milieu HCl 1M, cela montre que l’adsorption sur la surface de l’acier obéit à l’isotherme de Langmuir sachant que : les coefficients de régression linéaire et la pente de la droite sont proches de 1. Comme le montre la figure suivante :

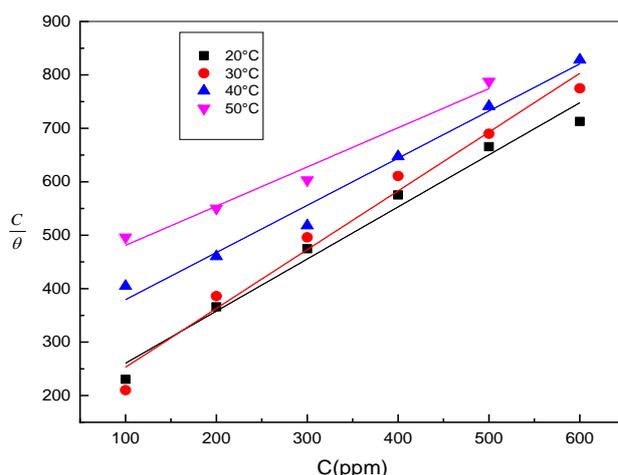


Figure III. 20. Isotherme d'adsorption de Langmuir opté pour l’EAIV sur la surface de l’acier API 5 L G. B en considérant la variation du taux de recouvrement ($\frac{C}{\theta}$) en fonction de (C) tracé pour des différentes températures.

III.1.3.3 Mécanisme d’adsorption de l’EAIV de la plante *Inula viscosa*

Les valeurs de la constante d’équilibre (K) ont été calculées. K est lié à l’énergie libre standard d’adsorption (ΔG°_{ads}) par l’équation de Van’ t Hoff [33] :

$$K = 155.5 \text{ EXP}(-\Delta G^{\circ}_{ads} / RT) \dots \dots \dots \text{Eq (III.1)}$$

Ce qui permet de déterminer ΔG°_{ads}

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln (55.5 K) \dots \dots \dots \text{Eq (III.2)}$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution en (M). Les valeurs de ΔG°_{ads} atteignant -20 kJ.mol^{-1} sont significatives d'interactions électrostatiques entre les molécules chargées et la charge du métal, c'est le cas d'une adsorption physique. Alors que celles proches de -40 kJ.mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charges des molécules organiques vers la surface métallique, formant ainsi des liaisons covalentes, c'est le cas d'une chimisorption [35].

Le tableau présente les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EAIV sur la surface de l'acier API 5 L G. B à différentes températures, où la constante d'adsorption (K_{ads}) est tirée directement à partir des tracés des isothermes d'adsorption de Langmuir et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) est calculée d'après l'équation III.2 sur laquelle on doit juger le mécanisme d'adsorption [36].

Tableau III. 19. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EAIV sur la surface de l'acier API 5 L G. B à différentes températures.

Température (°C)	r^2	$K_{ads} (\text{L.mg}^{-1})$	$\Delta G^{\circ}_{ads} (\text{KJ. Mol}^{-1})$
20 °C	0.97574	0.0061	-26.841
30 °C	0.97404	0.0069	-28.06
40 °C	0.97947	0.0034	-26.91
50 °C	0.96812	0.0024	-27.08

D'après l'exploration, les résultats négatifs de l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique, les valeurs de ΔG°_{ads} , voisines de -20 kJ/mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Alors que celles proches de -40 kJ.mol^{-1} ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique, les valeurs de ΔG°_{ads} , calculées lors de cette étude, sont voisines de -20 kJ mol^{-1} , ce qui confirme que l'EAIV est physisorbé sur la surface métallique (Tableau III.19).

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 $(-\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R})$ (Figure III.21), dont on déduit la valeur de (ΔH°_{ads}) .

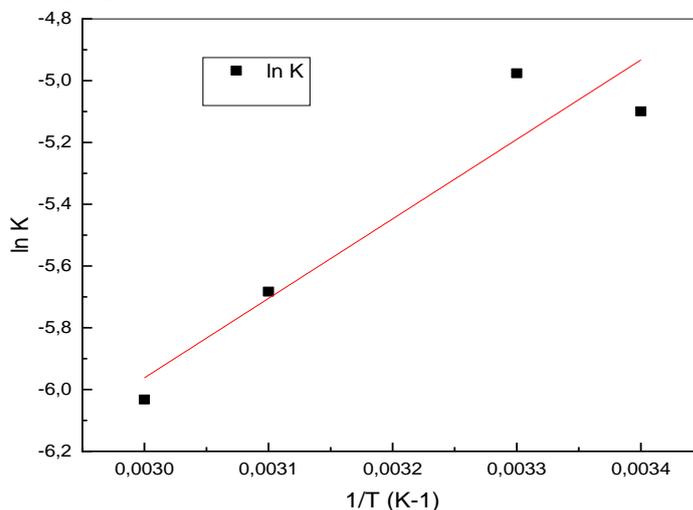


Figure III. 21. Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température.

Tableau III. 20. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de EAIV sur la surface de l'acier API 5 L G. B dans la solution de 1M HCl.

Température (°C)	$\Delta G_{ads}^{\circ} (KJ/mol)$	$\Delta H_{ads}^{\circ} (KJ/mol)$	$\Delta S_{ads}^{\circ} (J. mol^{-1}. K^{-1})$
20	-26.841	-27.14	-1.023
30	-28.06		3.03
40	-26.91		-0.73
50	-27.08		-0.18

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. Tandis qu'un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} > 0$) est attribué à la chimisorption, par contre le processus exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la chimisorption. L'enthalpie standard d'adsorption ΔH_{ads}° déduite l'équation de Van't Hoff est égale à $-27.14 \text{ KJ. mol}^{-1}$ prouvant que l'EAIV est physisorbé sur la surface métallique avec un processus exothermique.

Les valeurs de l'entropie ΔS_{ads}° en présence de l'EAIV sont mixtes (des valeurs positives et des valeurs négatifs mais toutes les valeurs sont proches à zéro), impliquent :

Pour les valeurs négatives le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a une diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [37].

Les valeurs de l'entropie d'activation indiquent que la corrosion passe d'un système plus ordonné à un système moins ordonné lors de la formation du complexe métal /espèces adsorbées, avec l'augmentation du caractère inhibiteur des composés étudiés [38].

III.1.3.4 Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier API 5 L G. B dans la l'HCl 1 M Pour EAIV

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius [39], qui considère que la variation du logarithme de la vitesse de corrosion est une fonction de l'inverse de la température. Cette variation du $\ln V_{corr} = f(1/T)$ est une droite de pente $(\frac{-\Delta E_a}{R})$.

$$\ln V_{corr} = (-\Delta E_a)/R + \ln A \dots \dots \dots \text{Eq (III. 3)}$$

Dans cette équation ΔE_a est l'énergie d'activation apparente et A le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius. Les valeurs des énergies d'activation apparentes obtenues pour les différentes concentrations de l'EAIV et à différentes températures sont regroupées dans le tableau. III. 21.

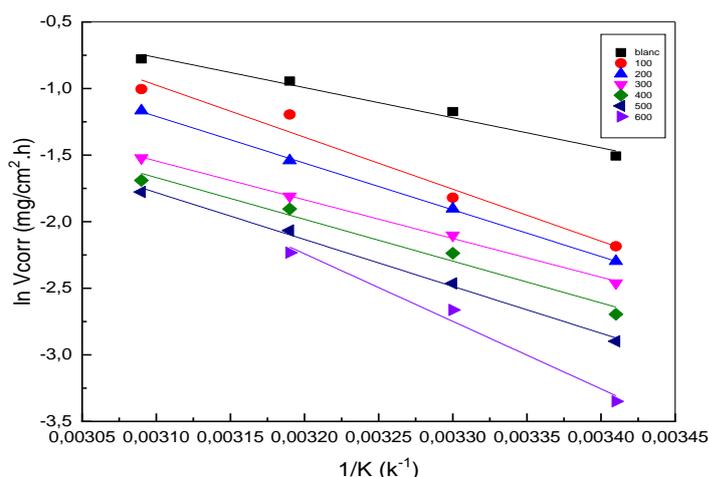


Figure III. 22. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température.

D'après les résultats illustrés dans le tableau III.21, on observe une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration qui atteint une valeur maximale à 600 ppm. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [40], ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment.

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence (E_a^{inh}) ou en absence de l'extrait (E_a) permet de prévoir la dépendance de l'efficacité inhibitrice de cet extrait avec la

température [41,42], proposent un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation, on distingue :

1. 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). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
2. Les inhibiteurs pour lesquels ($E_a^{inh} < E_a$), ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption), considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.
3. Les inhibiteurs pour lesquels ($E_a^{inh} = E_a$), cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Dans notre cas, 42.17 ($KJ.mol^{-1}$) est supérieur à 18.82 ($KJ.mol^{-1}$) et le taux de recouvrement est faible aux températures plus élevées, ce qui suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation. Ce phénomène peut être expliqué également par le fait que le processus de corrosion de l'acier API 5 L G. B dans 1M HCl en présence de l'extrait ne dépend pas seulement de la réaction qui a lieu à la surface du métal nu, mais aussi de la température comme un paramètre accélérateur de la corrosion, qui peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans le milieu corrosif.

Tableau III. 21. Présentation des paramètres d'activations relatifs à la dissolution de l'acier dans la solution.

Paramètres d'activation			
C (ppm)	$\Delta E_a (KJ.mol^{-1})$	$\Delta H_a (KJ.mol^{-1})$	$\Delta S_a (J.mol^{-1}.K^{-1})$
0	18.82	12.77	-181.99
100	32.48	23.38	-182.59
200	29.16	21.38	-190.52
300	24.17	17.28	-205.81
400	26.08	18.51	-203.15
500	29.25	23.23	-189.10
600	42.17	39.64	-137.07

La figure. III. 23, présente le tracé de $\ln \frac{V_{corr}}{T} = f(1/T)$ qui est une ligne droite d'une pente de $\frac{\Delta H_a^\circ}{R}$ et une ordonnée à l'origine égale à $\left[\ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R} \right]$ dont on peut tirer directement les valeurs ΔH_a° et ΔS_a° . Les valeurs des enthalpies ΔH_a° et des entropies ΔS_a° . Sont données dans le tableau III.21. Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a°) reflètent la nature endothermique du processus de la dissolution de l'acier API 5 L G. B. Les valeurs de ΔS_a° sont positives et augmentent en présence de l'EAIV, ce comportement peut être expliqué par le remplacement des molécules d'eau adsorbés par celle de l'extrait (molécules phytochimiques) pendant sont adsorption sur la surface de l'acier, provoquant une augmentation du désordre des molécules de l'EAIV qui se stabilisent lors de la formation du complexe métal/espèce adsorbé [43]. La même observation a été utilisée pour s'argumenter dans plusieurs études reportées par un grand nombre d'auteurs. L'évolution de ces énergies sont présentée par la Figure III.24.

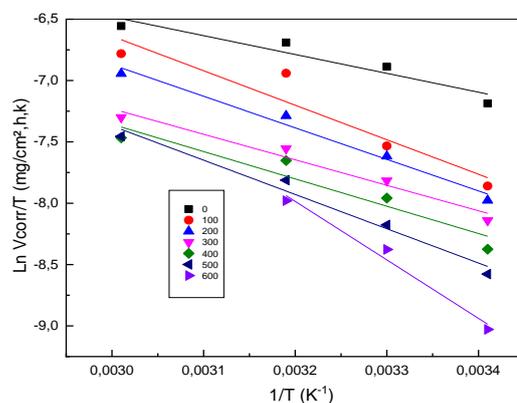


Figure III. 23. Tracé d'Arrhenius de $\left(\ln \frac{V_{corr}}{T}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ en absence et en présence de l'EAIV.

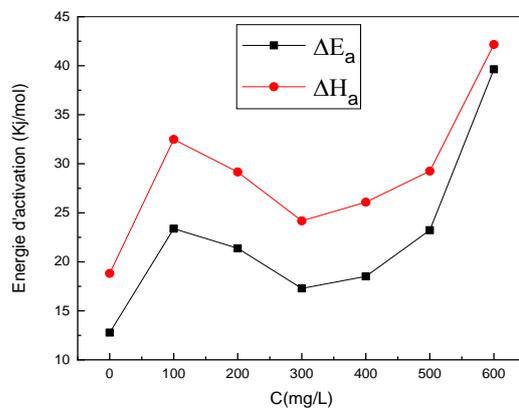


Figure III.24. Variation de ΔE_a° et ΔH_a° en fonction de la concentration de l'EAIV.

III.1.3.5 Techniques électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques (stationnaires et non-stationnaires) constituent une technique plus au moins complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire (Courbes de polarisation potentiodynamiques) est qu'elle ne rend compte que des étapes les plus lentes, intervenant à l'interface métal/solution. Alors la méthode électrochimique non stationnaire qui est basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, permet d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide en utilisant les extraits de la plante *Inula viscosa* comme étant des inhibiteurs de corrosion. La connaissance des variations d'impédance électrochimique en fonction de la concentration de l'EAIIV fournit des indications quant à l'influence des espèces adsorbées sur la surface de l'acier API 5 L G. B et à la résistance de polarisation qui caractérise la résistance à la corrosion de cet acier dans la solution acide. 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). Ainsi nous validons par la suite ces résultats par les mesures d'impédance électrochimique qui nous permettent aussi de décrire les mécanismes mis en jeux lors de la réaction d'oxydo-réduction.

III.1.3.5.1 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. L'immersion de l'électrode de travail dans la solution avec et sans l'ajout de l'EAIIV pendant une durée de 60 min permet le souscrit du degré de sévérité de la solution et établit un état de stabilité du potentiel en fonction du temps. Cela permet d'obtenir un potentiel relativement stable, qui servira comme donnée essentielle pour le tracé des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance électrochimique.

III.1.3.5.2 Les courbes de polarisations pour EAIIV

Les courbes de polarisation $E = f(i_{corr})$, consiste à balayer un potentiel dans un domaine de potentiel varie de $\pm 250 \text{ mV}$ 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.

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier API 5 L G. B en milieu 1M HCl, en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EAIV à la température ambiante sont reportées sur la figure. III.25 :

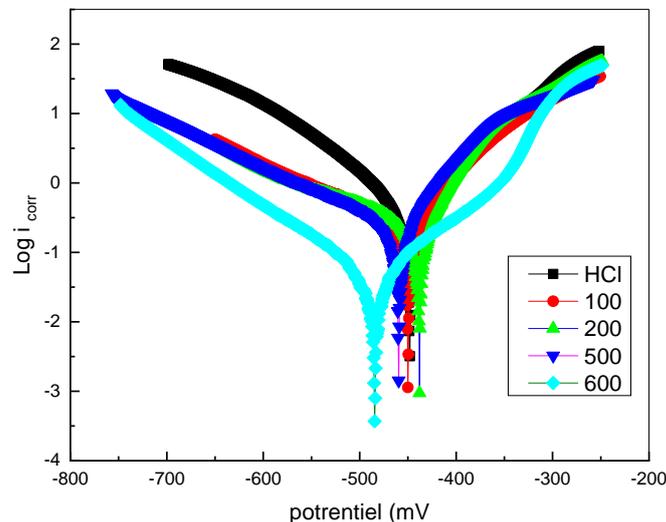
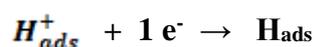


Figure III. 25. Courbes de polarisation de l'acier dans la solution à 1 M HCl à différentes concentrations de l'EAIV a 20 °C.

L'analyse de ces courbes montre que :

- Les courbes de polarisation potentiodynamique à différentes concentrations de l'EAIV sont constituées de deux branches : l'une anodique qui correspond à la cinétique de dissolution de l'acier, et la deuxième 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 l'EAIV.
- Deux réactions sont donc possibles et qui se produisent simultanément : l'une est cathodique de réduction et l'autre est anodique d'oxydation :
 - Réaction de réduction : Selon la littérature [44], on admet que la réaction de réduction de l'hydrogène nécessite deux étapes successives. La première est une réaction de décharge, dite réaction de Volmer:



Et la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique



- Réaction d'oxydation de dissolution de l'acier :



L'action de l'EAIV se traduit par une diminution de la densité du courant de corrosion (Figure. III. 9). Ce constat montre que l'addition de l'EAIV réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution du dégagement de l'hydrogène [45].

Tableau III.22. Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice décrivant le comportement à la corrosion de l'acier API 5 L G. B, dans 1M HCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de EAIV à la température 20 °C.

	$i_{corr} (mA/cm^2)$	$\beta_a (mV/dec)$	$-\beta_c (mV/dec)$	θ	EI (%)
0	0.7821	124.9	134.8	-	-
100	0.4285	107.8	116.0	0.4521	45.21
200	0.3317	70.8	148.8	0.5753	57.53
300	0.2640	114.9	120.3	0.6624	66.24
400	0.2496	191.5	176.3	0.6808	68.08
500	0.1755	62	145.5	0.7756	77.56
600	0.1359	101.9	104.7	0.8262	82.62

Le tableau III.22 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation : La densité du courant de corrosion (i_{corr}), et les coefficients de transfert cathodique et anodique (β_c et β_a) ainsi que le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de corrosion EI (%) calculés à partir des valeurs de la densité de courant de corrosion :

D'après les résultats présentés dans le tableau. III.22 nous avons constaté les remarques suivantes :

- La diminution de la densité du courant de corrosion qui atteint un minimum de 0.1359 mA/cm² à la concentration maximale de 600 ppm est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait donnant par conséquent une efficacité maximale de l'ordre de 82.62 % [46].
- Les valeurs de β_a et β_c ne changent pas d'une manière régulière avec l'ajout de l'EAIV, 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) [47].
- L'efficacité inhibitrice élevée avec l'augmentation de la concentration de l'EAIV, cela signifie que la surface active de l'électrode de travail se réduit probablement par la formation d'un film protecteur [48].

- Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, valident les résultats des mesures gravimétriques et ils sont en bonne concordance.

III.1.3.5.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (E.I.S)

Le tracé des diagrammes d'impédance réalisé au potentiel de corrosion E_{corr} à différentes concentrations de l'EAIV a, afin d'inhiber l'acier API 5 L G. B dans le milieu acide, de permettre d'accéder aux paramètres cinétiques essentiels caractérisant le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion et le mode d'action de l'extrait inhibiteur, qui sont la capacité de double couche électrique (C_{dc}) et la résistance de transfert de charges (R_{tc}) à partir de laquelle on calcule le taux d'inhibition et l'efficacité inhibitrice.

Les conditions opératoires utilisées pour cette technique sont :

- Gamme de fréquence : 100 mHz à 100 KHz.
- Temps d'immersion : 60 mn.
- Gamme de température : 20 °C.
- Amplitude : 10 Hz.

Les diagrammes d'impédances illustrés par la figure III. 26 sont représentés dans le plan de Nyquist où en reporte sur l'axe des abscisses la partie réelle et sur l'axe des ordonnées la partie imaginaire.

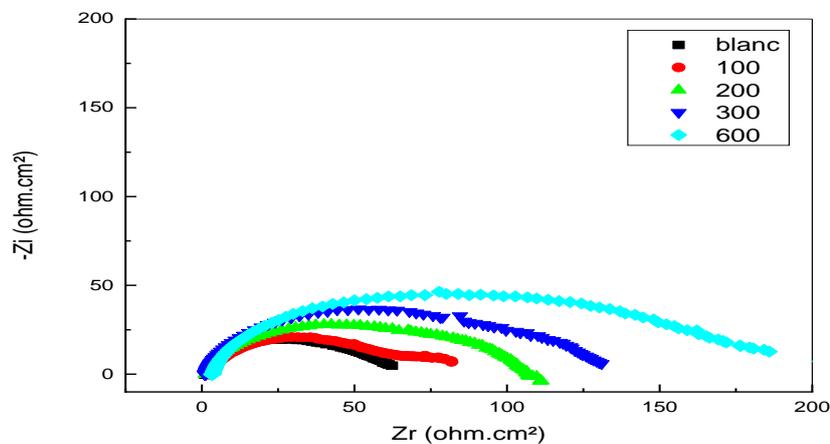


Figure III. 26. Impédance électrochimique de l'acier AP I 5 L G-B dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'EAIV (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20 °C.

Ces diagrammes (Figure. III.26) sont constitués d'une seule boucle capacitive avec une pente droite à haute fréquence, ce qui indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges et un processus diffusionnel (diffusion des espèces de la solution à la surface de l'acier). La forme de boucle plus au moins aplatie indique généralement que la surface d'électrode solide est hétérogène et irrégulière [48]. L'examen de

la (figure III. 26) montre l'analogie des boucles en présence et en absence de l'inhibiteur, ce qui suggère la similarité du mécanisme de corrosion de l'acier [49]. Néanmoins, les diamètres des boucles capacitives (taille des spectres d'impédance) augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'EAIV, indiquant que le comportement de l'acier AP I 5 L G-B vis-à-vis de la corrosion est influencé par l'ajout de cet extrait.

Les valeurs des paramètres électrochimiques déduites à partir des spectres d'impédance, le taux d'inhibition (θ) et de l'efficacité inhibitrice (EI (%)) sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EAIV sont réunies dans le tableau III. 23.

Tableau III. 23. Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier AP I 5 L G-B dans 1M HCl à 20 °C.

C (ppm)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	θ	EI (%)
0	45.5	313.2	-	-
100	82.69	136.7	0.4497	44.97
200	105.12	134.9	0.5671	56.71
300	130.5	107.4	0.6513	65.13
400	140.2	95.14	0.6754	67.54
500	191.3	82.35	0.7621	76.21
600	336.5	48.12	0.8647	86.47

D'après les données présentées par le tableau III. 23 et la figure. III.26. Les constatations sont déduites :

- La résistance de transfert de charge (R_{tc}) augmente avec la concentration de l'EAIV jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 336.5 .cm² qui correspond à une efficacité maximale de l'ordre de 86.47 % à une concentration de 600 ppm. Ceci peut être expliqué par le renforcement des propriétés protectrices du film formé à la surface de l'acier et l'action de l'extrait sur cette surface induisant ainsi une augmentation des valeurs de R_{tc} [50].
- L'augmentation de la concentration entraîne la réduction de la capacité de la double couche C_{dl} . Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier AP I 5 L G-B formant une couche protectrice diminuant par conséquent le transfert de charge de la surface métallique vers la solution [51].

III.1.3.5.4 Effet de la température

Du fait que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement des matériaux dans un milieu corrosif, nous avons mené les mêmes essais électrochimiques de l'acier AP I 5 L G-B dans la solution 1M HCl en absence et en présence de l'EAIV 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 sont reportées sur le Tableau III. 24.

Tableau III. 24. Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier API5 L G B dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 600 ppm d'EAIV.

T (°C)	C(mg/l)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	θ	EI (%)
20 °C	Blanc	0.7821	124.9	134.8	-	-
	600	0.1359	101.9	104.7	0.8262	82.62
30 °C	Blanc	0.3496	74.7	95.5	-	-
	600	0.0833	147.3	136.1	0.7617	76.17
40 °C	Blanc	0.4426	107.6	108.4	-	-
	600	0.1278	115.7	197.5	0.7112	71.12

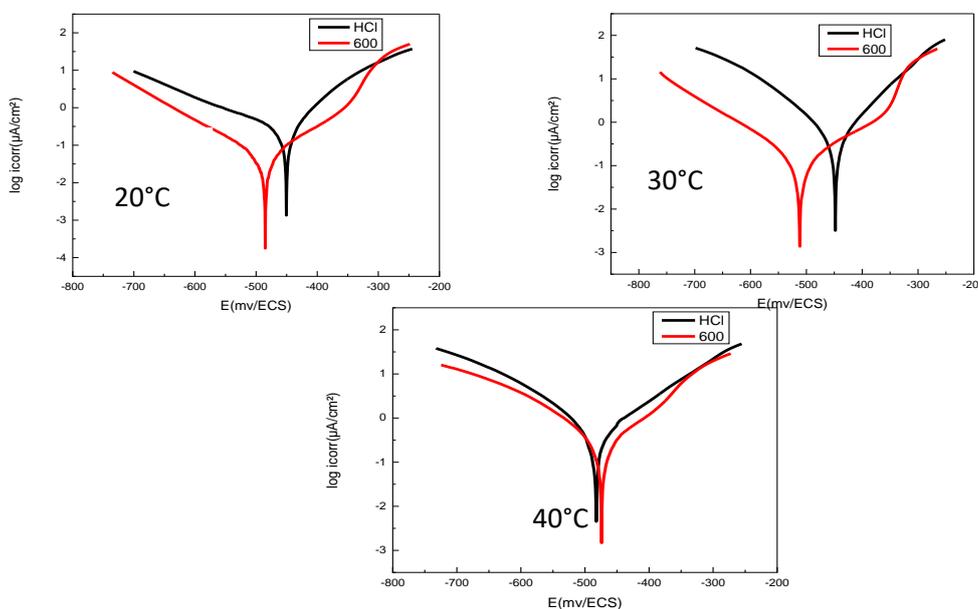


Figure III. 27. Courbes de polarisation obtenues pour différentes température dans la solution HCl 1M sans et avec l'ajout de 600 mg. L⁻¹ de l'EAIV.

Tableau III. 25. Résultats des essais d'impédance électrochimique dans la solution 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout 600 mg. L⁻¹ d'EAIV.

T (°C)	C(mg/l)	R _{tc} (Ω.cm ²)	C _{dl} (μF/cm ²)	θ	EI (%)
20 °C	Blanc	45.5	313.2	-	-
	600	336.5	48.2	0.8647	86.47
30 °C	Blanc	26.62	377.7	-	
	600	149.4	65.78	0.8218	82.18
40 °C	Blanc	21.9	515.1	-	
	600	93.17	55.69	0.7639	76.39

Des mesures d'impédance électrochimique sont effectuées au potentiel d'abandon dans le milieu corrosif en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence de 100 kHz à 10 MHz, pour caractériser le comportement électrochimique de l'acier.

Nous remarquons, par cette technique SIE, que l'inhibition de la corrosion de l'acier est assurée jusqu'à une concentration de 600 ppm, ce qui est identique avec l'augmentation de la température notons que la valeur de R_{tc} diminue avec l'augmentation de la température.

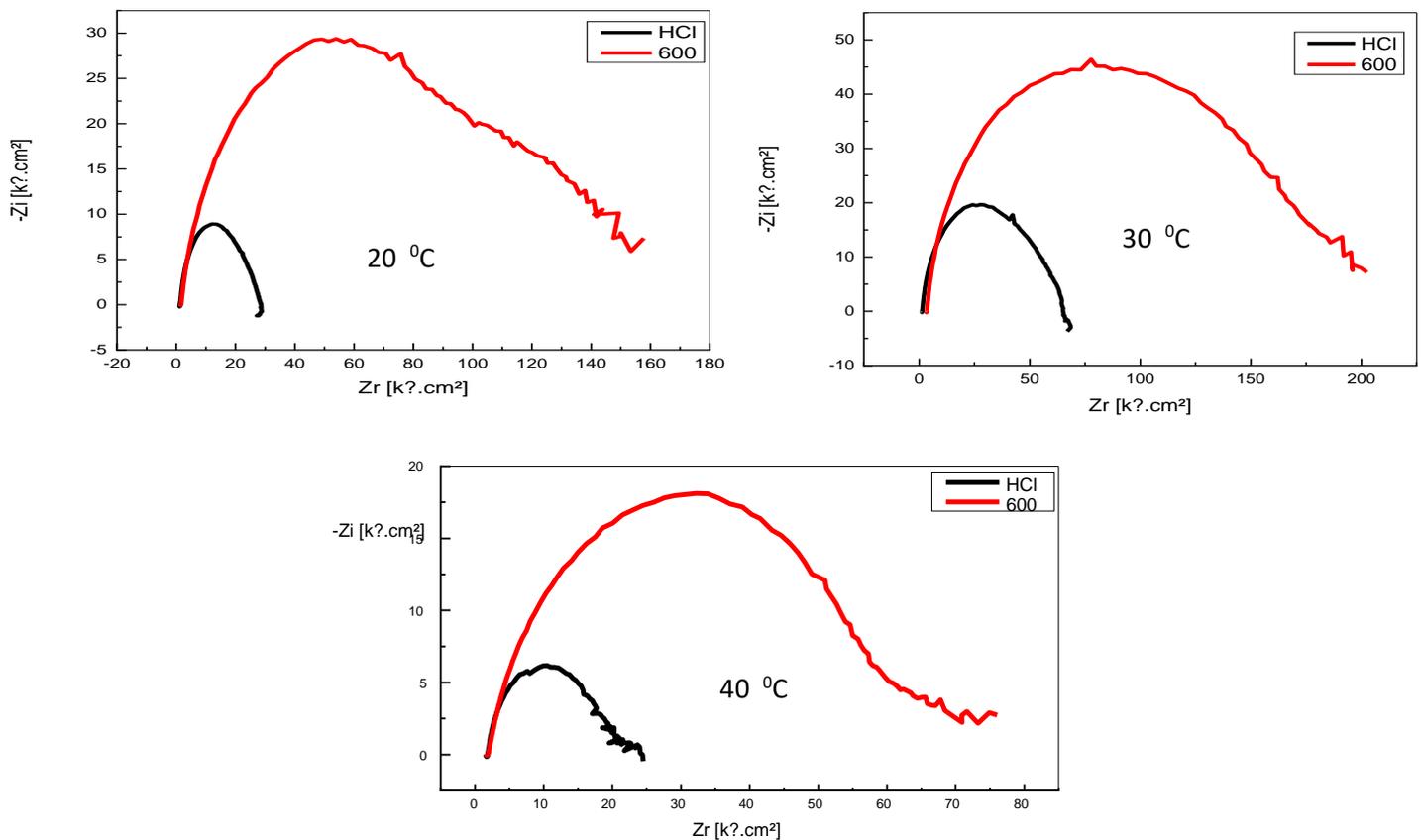


Figure III. 28. Courbes de E.I.S obtenues pour différentes température (20, 30 et 40) °C dans HCl 1M sans et avec l'ajout de 600 mg. L⁻¹ de l'EAIV.

D'après la Figure III.28 on constate que :

- En absence et en présence de l'EAIV, le comportement électrochimique de l'acier API5 L G-B dépend de la température de la solution. En effet, la densité de courant de corrosion croît lorsque la température passe de 20 à 40 °C, la résistance de transfert de charge, diminue lorsque la température augmente. Ce constat confirme la physisorption des molécules de l'EAIV.
- A une température de 40 °C sans l'ajout de l'extrait, on a enregistré une valeur minimale de la résistance de transfert de charge de 21.9 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ par conséquent, l'efficacité inhibitrice passe de la valeur de l'ordre 86.47% à 20 °C à une valeur de l'ordre 76.39 % à 40 °C. Ceci indique l'altération du processus d'adsorption correspondant à l'élévation de la température. Le taux de recouvrement est moins efficace aux températures plus élevées, ce qui suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation. Le potentiel de corrosion est indépendant de la variation de la température, néanmoins selon la Figure-III. 28, les branches anodiques et cathodiques sont affectées, par conséquent les densités de courant de corrosion augmentent avec la température, confirmant le caractère mixte de l'extrait comme inhibiteur de corrosion [52-54].

III.2 Caractérisation biologique et électrochimique de l'extrait de la plante *O. ficus-indica*

III.2.1 Réduction du fer : FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power)

La méthode est basée sur la réaction de réduction du Fe^{+3} présents dans le complexe ferrocyanure de potassium en Fe^{+2} , la réaction est révélée par le virement de couleur jaune de fer ferrique (Fe^{+3}) en couleur bleu verte du fer ferreux (Fe^{+2}), l'intensité de cette coloration est mesurée par spectrophotométrie à 700 nm.

Le protocole expérimental utilisé est celui de Yildirim, Mavi, et Kara (2001) [55] où : 0.5 ml de l'échantillon à différentes concentrations, est mélangé avec 1.25 ml d'une solution tampon de phosphate à 0.2 M (pH= 6.6) et 1.25 ml d'une solution de ferricyanure de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à 1%. Le tout est incubé à 50 °C pendant 20 min, puis refroidi à la température ambiante. 2.5 ml d'acide trichloracétique à 10 % sont ajoutés pour stopper la réaction, puis les tubes sont centrifugés à 3000 pendant 10 min. 1.25 ml du surnageant sont ajoutés à 1.25 ml d'eau distillée et 250 μl d'une solution de chlorure de fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à 0.1%. La lecture des absorbances se fait contre un blanc à 700 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

L'évaluation de l'activité antioxydante par réduction du fer est une méthode facile et reproductible, pour cela elle est très utilisée pour distinguer entre les phases les plus actives. Pour toutes les phases, les dilutions en cascade allant de 1 à 0.06 mg/ml sont préparées et les pouvoirs réducteurs sont mesurés à 700 nm [56].

Tableau III. 26. Résultats d'absorbance de FRAP

	1 mg / ml	0.5 mg / ml	0.25 mg / ml	0.06 mg / ml
Butanol	0.430	0.310	0.159	0.035
Ether diéthylique	0.389	0.291	0.143	0.029
Acétate d'éthyle	0.361	0.245	0.125	0.015
Aqueuse	0.049	0.020	0.020	0.001
Acide ascorbique	1.435	1.347	1.016	0.461

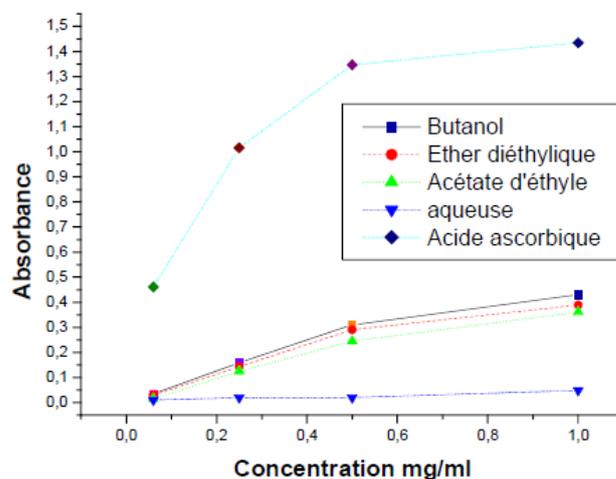


Figure III. 29. Pouvoir réducteur des phases.

D'après nos résultats ; les quatre phases testées présentent une diminution de la réduction du fer. Celle-ci est proportionnelle aux concentrations utilisées. La phase BuOH est la plus active suivie par la phase éther di éthylique. La phase aqueuse est la moins active.

La phase butanolique a montré un pouvoir important de réduction du fer par rapport aux autres phases.

III.2.2 L'effet de l'extrait butanolique de la plante *O ficus-indica* sur le comportement électrochimique de l'acier APLI5 Grade-B dans le milieu acide HCl 1M de l'EBOFI

III.2.2.1 Etude gravimétrique

III.2.2.1.1 Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures

Le Tableau III.27 représente les résultats expérimentaux de l'étude gravimétrique des échantillons préparés de l'acier APLI5 G-B immergé dans une solution en absence et en

présence de la concentration. L'examen des résultats montre que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration EBOFI et atteint la valeur minimale 0.1184. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration EBOFI et atteint une valeur maximale 86 % dans une concentration 900 ppm. La figure (III.30) montre que la diminution de la vitesse de corrosion augmente avec la concentration d'EBOFI. La figure (III.31) montre que l'augmentation de la température provoque la diminution de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations. La consultation de la figure (III.32) montre l'augmentation du taux de recouvrement en fonction de la concentration EBOFI et atteint une valeur maximale 0.8591.

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice et la diminution de la vitesse de corrosion sont due au phénomène d'adsorption des principes actifs (des composés chimiques) de cette phase butanolique sur la surface métallique.

Tableau III. 27. Influence de la concentration de l'EBOFI sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20 – 50 °C).

	T= 20 °C			T= 30 °C		
<i>C</i> (mg/l)	<i>V_{corr}</i> (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	<i>θ</i>	<i>EI</i> (%)	<i>V_{corr}</i> (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	<i>θ</i>	<i>EI</i> (%)
0	0.7998	-	-	0.8365	-	-
200	0.2847	0.6440	64.40	0.4317	0.4356	43.56
300	0.2161	0.7297	72.97	0.4083	0.5118	51.18
500	0.2069	0.7363	73.63	0.3876	0.5366	53.66
900	0.1184	0.8591	85.19	0.2072	0.7523	75.23
	T= 40 °C			T= 50 °C		
<i>C</i> (mg/l)	<i>V_{corr}</i> (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	<i>θ</i>	<i>EI</i> (%)	<i>V_{corr}</i> (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	<i>θ</i>	<i>EI</i> (%)
0	0.8549	-	-	0.9920	-	-
200	0.5787	0.3230	32.30	0.8268	0.1998	19.98
300	0.5224	0.3889	38.89	0.7746	0.2191	21.91
500	0.5010	0.4139	41.39	0.6815	0.3130	31.30
900	0.2960	0.6537	65.37	0.4885	0.5075	50.75

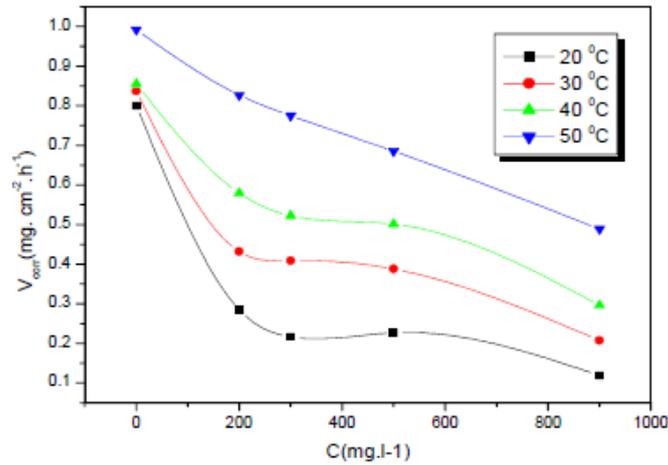


Figure III. 30. Evaluation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'EBOFI dans la solution HCL 1M à différentes températures.

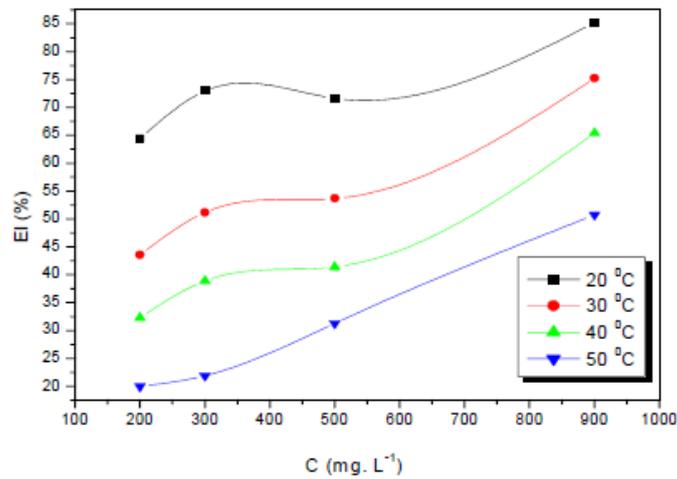


Figure III.31. Evaluation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'EBOFI dans la solution HCL 1M à différentes températures.

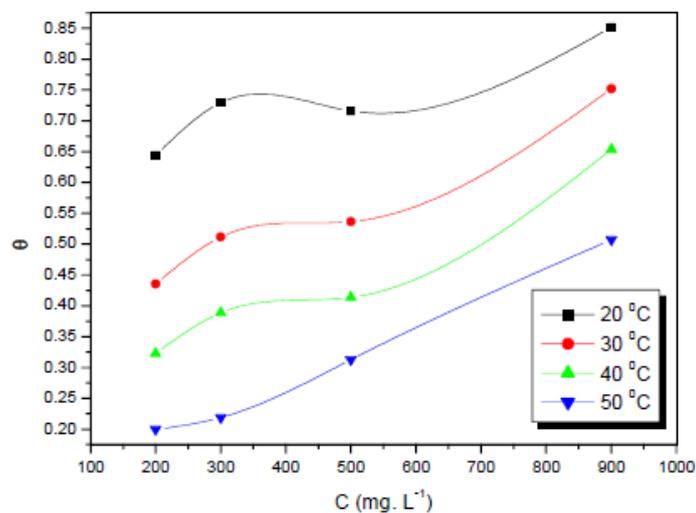


Figure III. 32. Variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration.

III.2.2.1.2 Isotherme d'adsorption

La consultation du tableau (III.28) montre que l'adsorption de Langmuir présente un coefficient de corrélation le plus grand. Ceci prouve que l'adsorption de notre inhibiteur sur le APLI5 G-B est une adsorption du type isotherme de Langmuir. La Figure III.33 représente la variation du taux de recouvrement (C/θ) en fonction de la concentration de l'EBOFI aux différentes températures après sept heures d'immersion.

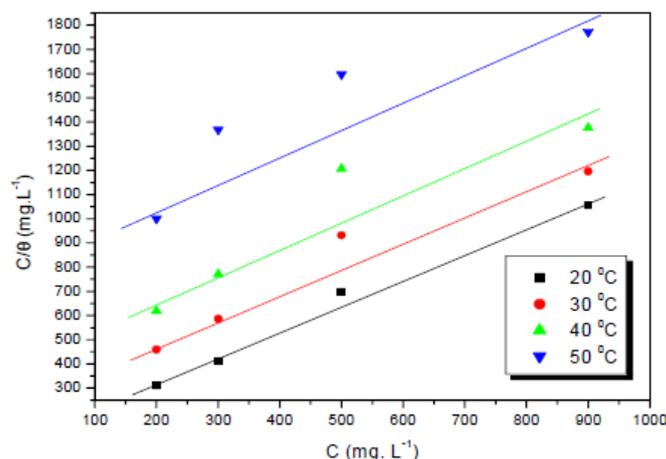


Figure III. 33. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'EBOFI sur la surface de l'acier APLI5 G-B dans la solution HCL 1 M à différentes températures.

Tableau III. 28. Coefficients de corrélation.

Température	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation (r^2)			
Langmuir	0.99455	0.97428	0.93490	0.90007
Temkin	0.92198	0.94706	0.93407	0.95976
Freundlich	0.92198	0.96004	0.95596	0.98278

III.2.2.1.3 Mécanisme d'adsorption de l'EBOFI

La constante d'équilibre du processus d'adsorption K_{ads} dans le tableau (III.29) est obtenue à partir de l'isotherme de Langmuir dans la figure (III.34) (la pente de la droite). Les valeurs négatives de l'énergie libre indiquent la spontanéité du processus d'adsorption [56,57].

Tableau III. 29. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EBOFI sur la surface de l'acier APLI5 G-B à différentes températures.

Température (°C)	K_{ads} (L.mg ⁻¹)	ΔG°_{ads} (KJ.mol ⁻¹)
20	0.009234	-22.22
30	0.003421	-20.48
40	0.002031	-19.77
50	0.001050	-18.52

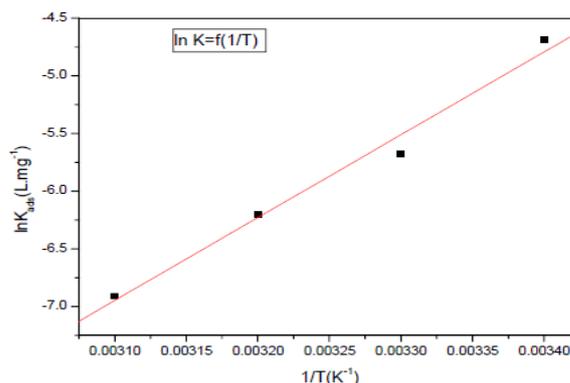


Figure III. 34. Variation de la constante d'adsorption ($\ln K_{ads}$) en fonction de l'inverse de la température.

L'examen du tableau (III.30) montre que la variation d'enthalpie d'adsorption est négative, ce qui prouve que l'adsorption est physique dont le processus est exothermique [58]. $\Delta S^{\circ}_{ads} < 0$ indique la diminution du désordre lors de la formation des réactifs en complexe activé [59]. Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} et voisin de -20 KJ.mol^{-1} confirme que le type d'adsorption sur le APLI5 G-B est physique (physisorption) [60].

Tableau III.30. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EBOFI sur la surface de l'acier APLI5 G-B dans la solution HCl 1M.

Solution	Température (°C)	ΔG°_{ads} (KJ.mol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (KJ.mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
HCl 1M + L'EBOFI	20	-22.22	-59.7	-127.92
	30	-20.48		-129.44
	40	-19.77		-127.57
	50	-18.52		-127.49

III.2.2.2 Etude électrochimiques

Les essais électrochimiques ont été utilisés pour évaluer l'effet inhibiteur d'EBOFI sur la protection contre la corrosion de l'acier « APLI5 grade B » dans un milieu HCl 1M.

III.2.2.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance électrochimique obtenus sont enregistrés après une heure d'immersion pour différentes concentrations de l'EBOFI. Les diagrammes de Nyquist sont représentés par la figure (III.35) :

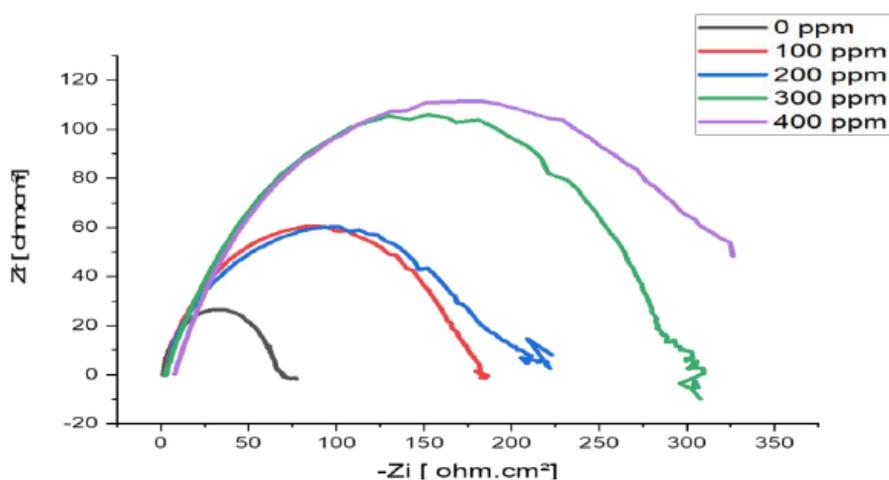


Figure III. 35. Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier APLI5 dans un milieu acide chlorhydrique HCl 1M, sans et avec différentes concentrations du l'EBOFI.

Les paramètres d'impédance pour différentes concentrations sans et avec l'ajout de l'EBOFI sont mentionnés dans le tableau (III.31) :

Tableau III. 31. Paramètres électrochimiques de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier APLI5 grade B sans et avec l'ajout de l'EBOFI.

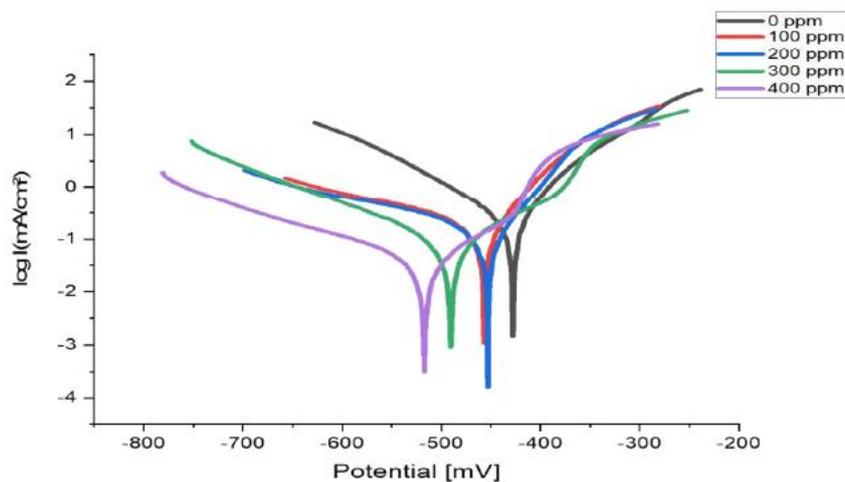
Concentration PPM	$R_{tc}(\Omega.cm^2)$	$C_{dl}(\mu F/cm^2)$	θ	EI (%)
Blanc	63,91	99,60	–	–
100	173,6	57,92	0,6318	63 ,18
200	190,7	52,72	0 ,6648	66,48
300	288,7	49,38	0 ,7786	77,86
400	342,2	14,69	0 ,8132	81,32
500	270,4	23,53	0 ,7636	76, 36

La figure (III.35) représente les diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist Z à différentes concentrations effectuées après 60 mn d'immersion à la température 20 °C et dans la gamme de fréquence : 100 kHz à 10 mHz.

L'addition de l'inhibiteur à la solution conduit à l'augmentation de la taille du spectre d'impédance ainsi que l'efficacité, ayant la forme d'un demi-cercle plus au moins aplatie (une seule boucle capacitive) caractérisant la formation d'une double couche de capacité C_{dl} , qui diminue en fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ce résultat suggère la formation de film protecteur issue de l'addition de l'extrait.

III.2.2.2.2 Les courbes de polarisation

La figure (III.36) présente le tracé des courbes de polarisation en absence et en présence de l'EBOFI dans une solution de HCl 1M à température 20 °C.



Figures III. 36. Courbes de polarisation Tafel de l'acier APLI5 grade B dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations du l'EBOFI.

Le tableau (III.32) regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation.

Tableau III. 32. Les paramètres électrochimiques, taux de recouvrements et l'efficacité inhibitrice de l'acier APLI5 grade B dans HCl 1M sans et avec l'ajout des différentes concentrations de l'EBOFI.

$C(ppm)$	$-E_{corr}(mV)$	$i_{corr}(mA/cm^2)$	$\beta_a(mV/dec)$	$-\beta_c(mV/dec)$	θ	$EI(\%)$
Blanc	427.8	0.3402	75.1	113.4	-	-
100	456.3	0.1211	49.9	185.1	0,6440	64,40
200	452.8	0.0713	45.6	169.4	0,7904	79,04
300	490.6	0.0644	36.4	131.9	0,8106	81,06
400	573.8	0.0380	32.8	130.9	0,8883	88,83

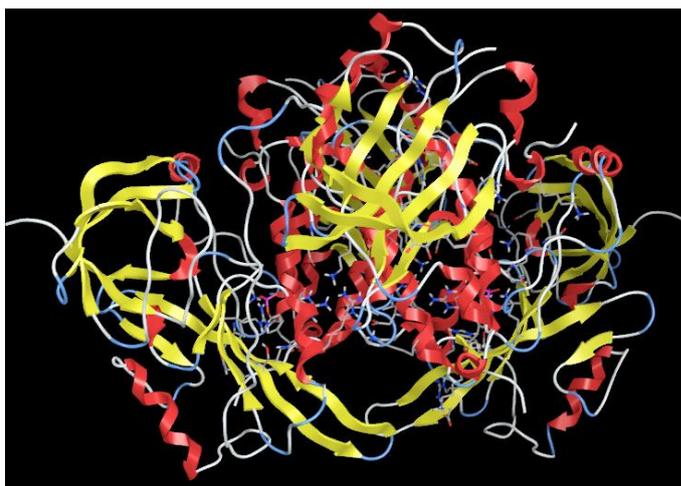
L'analyse du tableau (III.32) et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet de constater que :

-Dans le domaine cathodique, l'addition d'inhibiteur diminue les densités de courant. La légère modification des pentes de Tafel cathodiques, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, montrent que la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition de l'inhibiteur et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'inhibiteur semble s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs.

III.3 Résultats de Dockings moléculaires

III.3.1 Choix d'une cible à intérêt biologique

Les protéines à activité kinase (Figure III.37) constituent une vaste famille de protéines, et sont d'importants régulateurs des voies de transduction du signal intracellulaire. Elles contrôlent de nombreux processus : la croissance, la différenciation, le métabolisme, la motilité ou encore l'apoptose. Le génome humain comprend plus de 500 gènes codant pour des protéines à activité kinase [61]. Nous allons réaliser un Docking moléculaire, avec la kinase 2HCK, le Docking se fait avec deux molécules de flavonoïdes L1 (padmatin) et L2 (3-O-methylquercetin) qui se trouvent dans la plante *Inula viscosa*, afin de justifier l'activité antioxydante de cette dernière.



Figures III. 37. Structure de la kinase (2HCK).

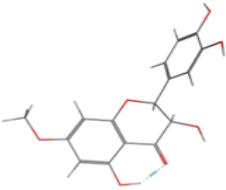
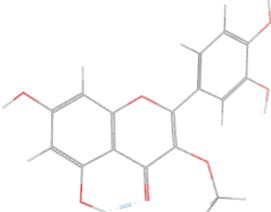
Les structures cristallines aux rayons X de la kinase (HEMATOPOETIC CELL KINASE HCK) (PDB ID : 2HCK) [62], ont été téléchargées à partir de la base de données RCSB. 2HCK est une structure tridimensionnelle avec le numéro CE : 2.7.11.22, les chaînes (A) et les chaînes (B), résolution 3Å. L'analyse informatique a été réalisée sur la chaîne A de 2HCK (tableau III.33). Les deux molécules de flavonoïdes ont été sélectionnés pour étudier les interactions protéine-ligands.

Tableau III. 33. Propriété de l'enzyme pdb : 2HCK.

Chaînes	Nombre de résidus	Nombre d'atomes	Nombre d'atomes lourds	Masse moléculaire
A	433	4192	3434	46090.4
B	433	4192	3434	46090.4

Afin de comparer l'affinité de liaison des nouveaux ligands, nous avons deux composés L1 et L2 (Tableau III. 34) dans le site actif de liaison vide de la kinase. Sur la base de la détermination de deux paramètres : le score énergétique et les distances des interactions existantes entre les ligands étudiés et les résidus du site actif, cinq meilleures poses pour chaque ligand ont été renvoyées dans la simulation, parmi lesquelles une meilleure pose pour chaque ligand a été sélectionnée sur la base de leur score.

Tableau III. 34. Quelques propriétés chimiques des ligands.

Ligands	ÉNERGIE TOTALE (eV)	POIDS MOLÉCULAIRE	POTENTIEL D'IONISATION	ANGLE DE TORSION
	-4166.40997	318.282	8.9520	3
	-4135.06541	316.267	9.0418	2

A partir des résultats obtenus on constate que les ligands L1 a trois angles de torsion par rapport aux deuxièmes ligands qui possèdent un deux angles de torsion. Ceci montre que ce ligand est plus flexible. Il est à noter que la croissance de l'angle de torsion dépend du nombre de liaison de la molécule (composé).

III.3.2 Les interactions enzyme-ligand

Pour obtenir de meilleurs sites de liaisons potentiels dans le 2HCK, un maximum de deux cavités ont été détectées en utilisant les paramètres par défaut. Le volume et la surface des cavités sont indiqués dans le tableau III. 35 [63].

Tableau III. 35. Volume et surface de cinq cavités détectées.

Cavités	Volumes (Å ³)	Surfaces (Å ²)
1	860.160	2383.36
2	478.720	1251.84
3	183.808	586.24
4	52.736	172.80
5	33.792	140.80

Dans notre étude l'interaction entre l'enzyme 2HCK et le ligand de référence forme un complexe (2HCK- La quercétine), nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

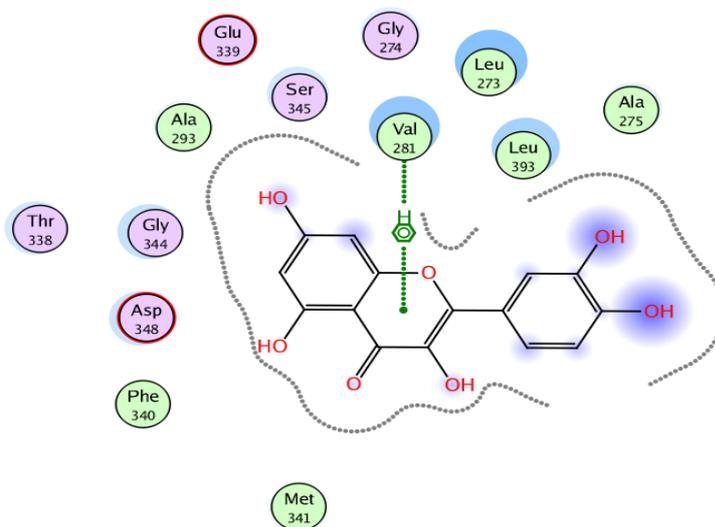


Figure III. 38. Les interactions entre les résidus du site actif de 2HCK-quercétine.

Tableau III. 36. Distances stériques entre les résidus de site actif et les atomes du ligand de référence.

Ligand de référence	Récepteur	Interaction	Distance	E (kcal/mol)
Quercétine	CG1 VAL 281	H-donneur	4.13	- 0.7

III.3.3 Les énergies d'interactions des inhibiteurs

Les énergies d'interaction entre le 2HCK et les résidus du site actif sont calculés au cours du Docking moléculaire. Elles sont regroupées dans les tableaux III. 37, et III.38.

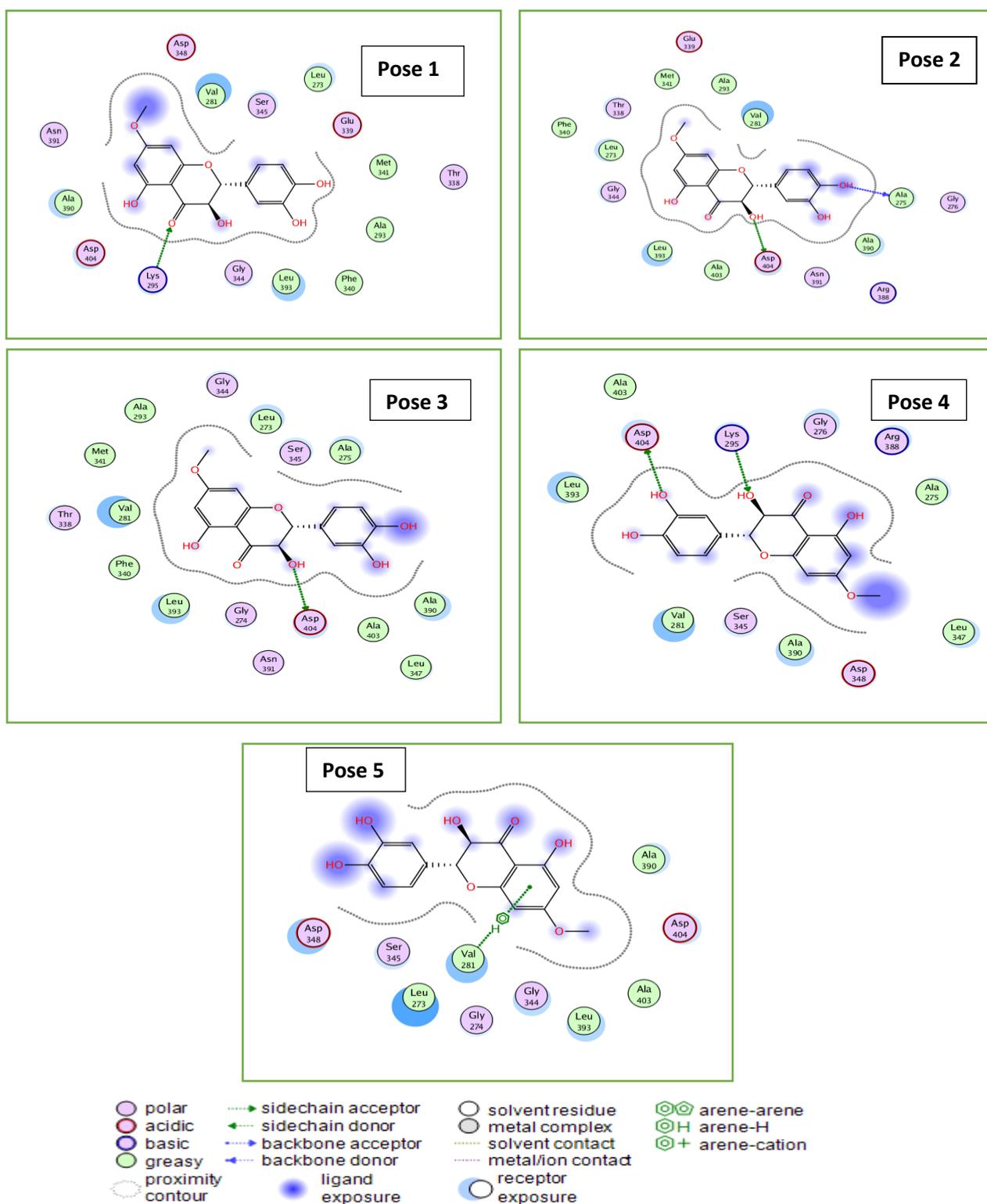
La formation du complexe protéine/ligand par liaison covalente se fait en deux étapes. Une première étape de reconnaissance, où le ligand entre dans le site, puis une seconde étape où le lien covalent se forme.

On a fixé les ligands sélectifs L1 (padmatin) et L2 (3-O-methylquercetin) dans la cavité 2 ($V=478.72 \text{ \AA}^3$, $S=1251.84 \text{ \AA}^2$) où il se trouve le ligand de référence de la protéine.

La formation du complexe protéine/ligand par liaison covalente se fait en deux étapes, une première étape de reconnaissance, où le ligand entre dans le site actif, puis une seconde étape où le lien covalent se forme. Le Docking permet d'appréhender la situation lors de la première étape. Le but du Docking est d'anticiper la possibilité qu'un ligand quelconque puisse ou non se loger dans une poche de la protéine avec une bonne affinité. Ainsi, le Docking de chaque ligand génère un ensemble de liaison appelé « poses » pour lesquelles un score est calculé.

Ce score est une approximation de l'énergie de liaison du complexe (kcal/mol) et donc plus il est négatif, meilleure est l'affinité prédite. Cependant, le score en lui-même est peu informatif

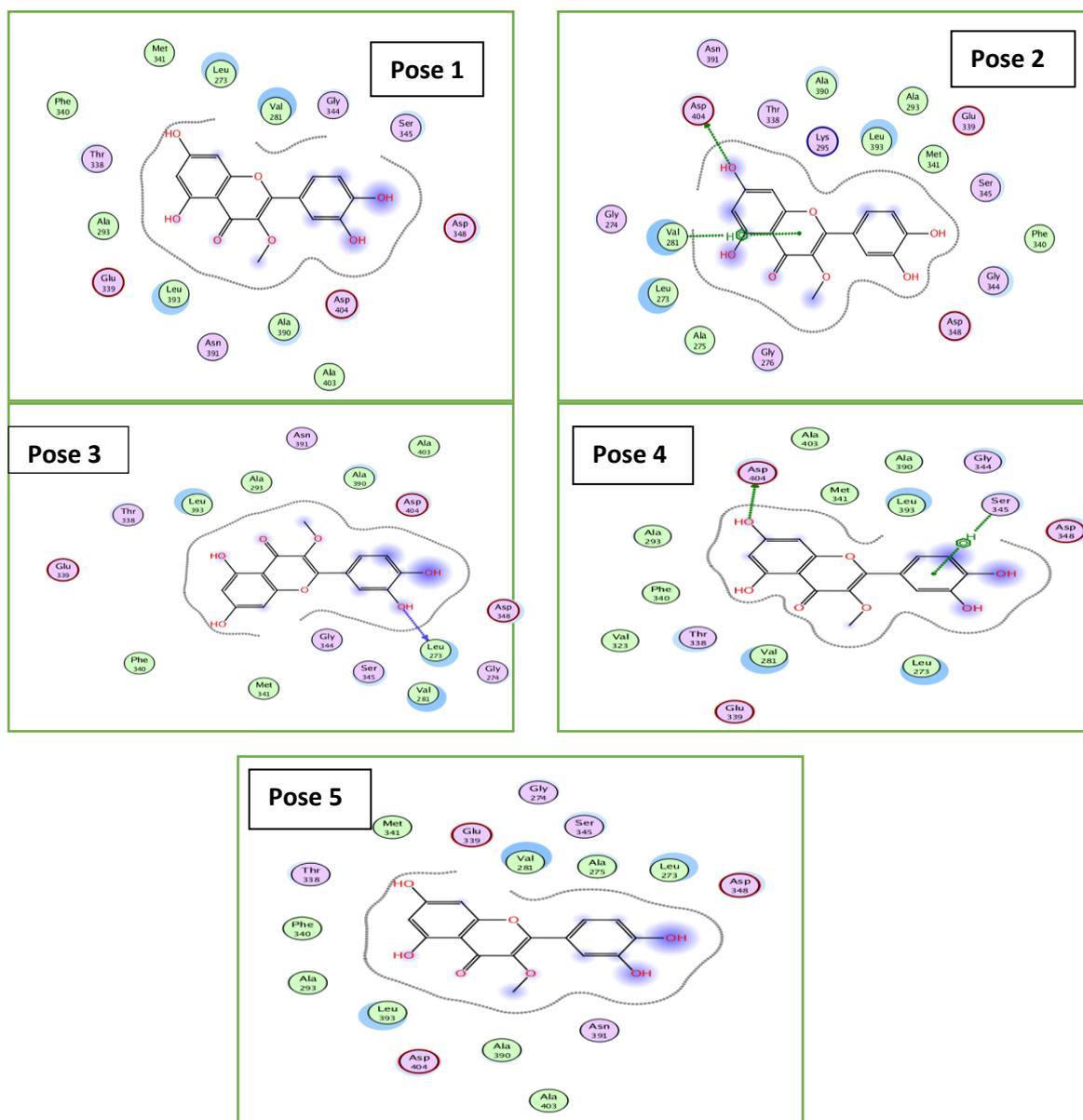
et il est plus intéressant de le comparer au score obtenu pour un inhibiteur confirmé de la cible kinase visée, dont l'affinité et le mode de liaison sont connus.



Figures III. 39 : Les poses de liaison supérieure obtenue par des simulations de docking moléculaire pour les cinq poses formées et générées par le ligand L1.

Tableau III. 37. Résultats du docking pour les 5 positions de ligand L1 avec la kinase dans le site actif.

	r_seq	m_seq	S	Rmsd_refine
1	1	1	-5.55973	1.38880
2	1	1	-5.55685	2.03399
3	1	1	-5.30901	2.61552
4	1	1	-5.12620	1.55830
5	1	1	-4.18602	3.36869



Figures III. 40 : Les poses de liaison supérieures obtenues par des simulations de Docking moléculaire pour les Cinq poses formées et générées par le ligand L2.

Tableau III. 38. Résultats du Docking pour les 5 position de ligand L2 avec la kinase dans le site actif.

	r_seq	m_seq	S	Rmsd_refine
1	1	1	-6.331396	2.32404
2	1	1	-6.259323	1.13224
3	1	1	-6.157188	1.18760
4	1	1	-6.073854	2.21921
5	1	1	-6.023482	0.825168

Tableau III. 39. Résultats du Docking pour ligand de référence avec la kinase dans le site actif.

	r_seq	m_seq	S	Rmsd_refine
Lref	1	1	-5.5723	1.4627

Les tableaux III.38 et III.39 présentent le Score énergétique (S) pour les différentes poses de 1-5 (Les valeurs énergétiques sont dans l'ordre du plus bas au plus élevé) entre le ligand et les résidus de site actif de l'enzyme et l'écart quadratique moyen ($R_{\text{msd_refine}}$).

D'après les résultats obtenus le ligand 2 (L2) dans la position 1 a le score énergétique le plus faible par rapport aux autres complexes, ainsi une valeur énergétique très faible par rapport à la valeur du complexe formé par L_{ref} (ligand de référence), ce qui confirme la propriété antioxydante de ce dernier.

III.3.4 La distance stérique

En se basant essentiellement sur les liaisons hydrogène et d'après Anne Imberty et col, les interactions ayant des distances comprises entre 2.5 Å et 3.1 Å sont considérées comme fortes, celles ayant des distances comprises entre 3.1 Å et 3.55 Å sont supposées moyennes. Mais, quand leurs distances sont supérieures à 3.55 Å, elles sont considérées faibles [63], les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau III.40. Distances stériques entre les résidus de site actif et les atomes de ligand L1.

Ligand L1	Récepteur	Interaction	Distance (Å)	E (kcal/mol)
POSE 1	LYS 295	H- accepteur	3.02	-7.6
POSE 2	ASP 404	H-donneur	2.87	-1.1
	ALA 275	H-donneur	3.23	-0.6
POSE 3	ASP 404	H-donneur	3.21	-2.3
POSE 4	ASP 404	H-donneur	3.07	-3.1
	LYS 295	H- accepteur	2.93	-3.8
POSE 5	VAL 281	Empilement π -H	3.85	-0.9

Tableau III.41. Distances stériques entre les résidus de site actif et les atomes de ligand L2.

Ligand L2	Récepteur	Interaction	Distance (Å)	E (kcal/mol)
POSE 1				
POSE 2	ASP 404	H-donneur	2.99	-5.3
	VAL 281	Empilement π -H	3.74	-0.9
POSE 3	LEU 273	H-donneur	2.87	-1.9
POSE 4	ASP 404	H-donneur	2.70	-4.7
	SER 345	Empilement π -H	4.05	-0.6
POSE 5				

Les distances entre les résidus du site actif et les ligands L1 et L2, varient entre 2.70 Å et 4.05 Å (Tableau III.41), dans ce cas on peut considérer que la plupart de ces interactions sont des interactions fortes avec quelques interactions moyennes, qui stabilisent les complexes formés par ces 2 ligands. Donc ces interactions sont considérées comme fortes, puisqu'elles stabilisent les complexes formés de ces ligands, ce qui donne une meilleure fixation au niveau du site actif. On remarque aussi que la première et la cinquième pose du deuxième ligand, n'ont aucune interaction avec le site actif.

D'après les résultats obtenus, on remarque que le ligand L1 forme des interactions avec la majorité des acides aminés existant dans le site actif de notre enzyme, par rapport aux ligand

L2. On note aussi que le résidu **ASP 404** est le plus impliqué dans la reconnaissance et dans le mécanisme d'inhibition d'enzyme.

Références bibliographiques

- [1] Zhao, Y. M., Zhang, M. L., Shi, Q. W., & Kiyota, H. (2006). Chemical constituents of plants from the genus *Inula*. *Chemistry & Biodiversity*, 3(4), 371-384.
- [2] Markham, K. R. (1982). *Techniques of flavonoid identification*. Academic press.
- [3] Bruneton, J. (1993). *Pharmacognosie: phytochimie plantes médicinales* (No. 581.634 B7).
- [4] Bahorun, T., Gressier, B., Trotin, F., Brunet, C., Dine, T., Luyckx, M., ... & Pinkas, M. (1996). Oxygen species scavenging activity of phenolic extracts from hawthorn fresh plant organs and pharmaceutical preparations. *Arzneimittel-forschung*, 46(11), 1086-1089.
- [5] Loo, A. Y., Jain, K., & Darah, I. (2008). Antioxidant activity of compounds isolated from the pyrroligneous acid, *Rhizophora apiculata*. *Food chemistry*, 107(3), 1151-1160.
- [6] Langmuir, I. (1913). The vapor pressure of metallic tungsten. *Physical review*, 2(5), 329.
- [7] Chauhan, L. R., & Gunasekaran, G. (2007). Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium. *Corrosion science*, 49(3), 1143-1161.
- [8] Schaschl, E. (1981). ELEMENTAL SULFUR AS A CORRODENT IN DEAERATED, NEUTRAL AQUEOUS-SOLUTIONS-REPLY. *Materials Performance*, 20(2), 56-56.
- [9] Chihi, S., Gherraf, N., Alabed, B., & Hameurlain, S. (2009). Inhibition effect of flavonoid extract of *Euphorbia guyoniana* on the corrosion of mild steel in H₂SO₄ medium. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 1(2), 31-39.
- [10] Ji, G., Anjum, S., Sundaram, S., & Prakash, R. (2015). *Musa paradisica* peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 90, 107-117.
- [11] Goulart, C. M., Esteves-Souza, A., Martinez-Huitle, C. A., Rodrigues, C. J. F., Maciel, M. A. M., & Echevarria, A. (2013). Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 67, 281-291.
- [12] Deyab, M. A., & Abd El-Rehim, S. S. (2014). Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 1065-1072.
- [13] Hejazi, S., Mohajernia, S., Moayed, M. H., Davoodi, A., Rahimizadeh, M., Momeni, M., ... & Kosari, A. (2015). Electrochemical and quantum chemical study of Thiazolo-pyrimidine derivatives as corrosion inhibitors on mild steel in 1 M H₂SO₄. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 112-121.
- [14] Fouda, A. S., Abdallah, Y. M., Elawady, G. Y., & Ahmed, R. M. (2014). *Zygophyllum coccineum* L. Extract as green corrosion inhibitor for copper in 1 M HNO₃ Solutions. *Int. J. Adv. Res*, 2(11), 517-531.
- [15] Ghazoui, A., Benchat, N., El-Hajjaji, F., Taleb, M., Rais, Z., Saddik, R., ... & Hammouti, B. (2017). The study of the effect of ethyl (6-methyl-3-oxopyridazin-2-yl) acetate on mild steel corrosion in 1M HCl. *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 510-517.

- [16] Quraishi, M. A. (2014). 2-Amino-3, 5-dicarbonitrile-6-thio-pyridines: new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(8), 2851-2859.
- [17] El-Askalany, A. H., Mostafa, S. I., Shalabi, K., Eid, A. M., & Shaaban, S. (2016). Novel tetrazole-based symmetrical diselenides as corrosion inhibitors for N80 carbon steel in 1 M HCl solutions: experimental and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 497-508.
- [18] Fdil, R., Tourabi, M., Derhali, S., Mouzdahir, A., Sraidi, K., Zarrouk, A., & Bentiss, F. (2018). Evaluation of alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. stems as a green corrosion inhibitor for carbon steel in pickling acidic medium by means of gravimetric, AC impedance and surface studies.
- [19] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Fox, D. J. (2009). Gaussian 09; Gaussian, Inc. Wallingford, CT, 32, 5648-5652.
- [20] A. Frish, A.B. Nielsen, A.J. Holder, GAUSSVIEW User Manual, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 2001.
- [21] Grande, M., Piera, F., Cuenca, A., Torres, P., & Bellido, I. S. (1985). Flavonoids from *Inula viscosa*. *Planta medica*, 51(05), 414-419.
- [22] Bedair, M. A., Soliman, S. A., Hegazy, M. A., Obot, I. B., & Ahmed, A. S. (2019). Empirical and theoretical investigations on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by three new Schiff base derivatives. *Journal of adhesion science and Technology*, 33(11), 1139-1168.
- [23] Hiremath, S. M., Suvitha, A., Patil, N. R., Hiremath, C. S., Khemalapur, S. S., Pattanayak, S. K., ... & Obelannavar, K. (2018). Molecular structure, vibrational spectra, NMR, UV, NBO, NLO, HOMO-LUMO and molecular docking of 2-(4, 6-dimethyl-1-benzofuran-3-yl) acetic acid (2DBAA): Experimental and theoretical approach. *Journal of Molecular Structure*, 1171, 362-374.
- [24] Prashanth, J., Ramesh, G., Naik, J. L., Ojha, J. K., & Reddy, B. V. (2016). Molecular geometry, NBO analysis, Hyperpolarizability and HOMO-LUMO energies of 2-azido-1-phenylethanone using Quantum chemical calculations. *Materials Today: Proceedings*, 3(10), 3761-3769.
- [25] Al-Omary, F. A., Mary, Y. S., Panicker, C. Y., El-Emam, A. A., Al-Swaidan, I. A., Al-Saadi, A. A., & Van Alsenoy, C. (2015). Spectroscopic investigations, NBO, HOMO-LUMO, NLO analysis and molecular docking of 5-(adamantan-1-yl)-3-anilinomethyl-2, 3-dihydro-1, 3, 4-oxadiazole-2-thione, a potential bioactive agent. *Journal of Molecular Structure*, 1096, 1-14.
- [26] Alpaslan, G., Boyacioglu, B., Demir, N., Tümer, Y., Yapar, G., Yıldırım, N., ... & Ünver, H. (2019). Synthesis, characterization, biological activity and theoretical studies of a 2-amino-6-methoxybenzothiazole-based fluorescent Schiff base. *Journal of Molecular Structure*, 1180, 170-178.
- [27] Fukui, K. (1982). Role of frontier orbitals in chemical reactions. *science*, 218(4574), 747-754.

- [28] Tari, G. Ö., Ceylan, Ü., Açar, E., & Eserci, H. (2016). Crystal structure, spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of 5-(diethylamino)-2-((3-nitrophenylimino) methyl) phenol. *Journal of Molecular Structure*, 1126, 83-93.
- [29] Fang, J., & Li, J. (2002). Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 593(1-3), 179-185.
- [30] Laabaissi, T., Lgaz, H., Oudda, H., Benhiba, F., Zarrok, H., Zarrouk, A., & Touir, R. (2017). Comparative study of corrosion inhibition effect of benzodiazepine derivative on the carbon steel surface in 2.0 M H₃PO₄ and 1.0 M HCl mediums: Electrochemical, theoretical and Monte Carlo simulations studies. *Journal of Materials and Environmental Science*, 8(3), 1054-1067.
- [31] Lukovits, I., Kalman, E., & Zucchi, F. (2001). Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency. *Corrosion*, 57(1), 3-8.
- [32] Bilgic, S., & Şahin, M. (2001). The corrosion inhibition of austenitic chromium–nickel steel in H₂SO₄ by 2-butyn-1-ol. *Materials Chemistry and Physics*, 70(3), 290-295.
- [33] none. (1981). Fifth European Symposium on Corrosion Inhibitors. *British Corrosion Journal*, 16(2), 58-61.
- [34] Pandarinathan, V., Lepkova, K., Bailey, S. I., Becker, T., & Gubner, R. (2014). Adsorption of corrosion inhibitor 1-dodecylpyridinium chloride on carbon steel studied by in situ AFM and electrochemical methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(14), 5858-5865.
- [35] El, S., Arrouji, K., Ismaily Alaoui, A., Zerrouki, S., El Kadiri, R., Touzani, Z., Rais, M., Filali Baba, M., Taleb, F., El-Hajjaji, A., Chetouani, A., & Aouniti, A. (2016). The influence of some pyrazole derivatives on the corrosion behaviour of mild steel in 1M HCl solution, *J. Mater. Environ. Sci*, 7(1), 299.
- [36] Deyab, M. A., & Abd El-Rehim, S. S. (2014). Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 1065-1072.
- [37] Fouda, A. S., Abdallah, Y. M., Elawady, G. Y., & Ahmed, R. M. (2014). Zygophllum coccineum L. Extract as green corrosion inhibitor for copper in 1 M HNO₃ Solutions. *Int. J. Adv. Res*, 2(11), 517-531.
- [38] Pitchaipillai, M., Raj, K., Balasubramanian, J., & Periakaruppan, P. (2014). Benevolent behavior of Kleinia grandiflora leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 21(11), 1083-1095.
- [39] Ostovari, A., Hoseinie, S. M., Peikari, M., Shadizadeh, S. R., & Hashemi, S. J. (2009). Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study

- of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science*, 51(9), 1935-1949.
- [40] Moretti, G., Guidi, F., & Grion, G. (2004). Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid. *Corrosion science*, 46(2), 387-403.
- [41] Videla, H. A., & Herrera, L. K. (2009). Understanding microbial inhibition of corrosion. A comprehensive overview. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(7), 896-900.
- [42] Fouda, A. S., Abdallah, Y. M., Elawady, G. Y., & Ahmed, R. M. (2014). Zygophllum coccineum L. Extract as green corrosion inhibitor for copper in 1 M HNO₃ Solutions. *Int. J. Adv. Res*, 2(11), 517-531.
- [43] Deyab, M. A., & Abd El-Rehim, S. S. (2014). Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 1065-1072.
- [44] Popov, B. N. (2015). *Corrosion engineering: principles and solved problems*. Elsevier.
- [45] Verma, C., Ebenso, E. E., Bahadur, I., Obot, I. B., & Quraishi, M. A. (2015). 5-(Phenylthio)-3H-pyrrole-4-carbonitriles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical investigation. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 209-218.
- [46] Asmara, Y. P., Kurniawan, T., Sutjipto, A. G. E., & Jafar, J. (2018). Application of plants extracts as green corrosion inhibitors for steel in concrete-A review. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 3(2), 158-170.
- [47] Verma, C., Ebenso, E. E., Bahadur, I., Obot, I. B., & Quraishi, M. A. (2015). 5-(Phenylthio)-3H-pyrrole-4-carbonitriles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical investigation. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 209-218.
- [48] Garverick, L. (Ed.). (1994). *Corrosion in the petrochemical industry*. ASM international.
- [49] Lebrini, M., Robert, F., Lecante, A., & Roos, C. (2011). Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandra asbeckii plant. *Corrosion science*, 53(2), 687-695.
- [50] Garverick, L. (Ed.). (1994). *Corrosion in the petrochemical industry*. ASM international.
- [51] Fdil, R., Tourabi, M., Derhali, S., Mouzdahir, A., Sraidi, K., Zarrouk, A., & Bentiss, F. (2018). Evaluation of alkaloids extract of Retama monosperma (L.) Boiss. stems as a green corrosion inhibitor for carbon steel in pickling acidic medium by means of gravimetric, AC impedance and surface studies.
- [52] Zhang, Z., Tian, N., Li, X., Zhang, L., Wu, L., & Huang, Y. (2015). Synergistic inhibition behavior between indigo carmine and cetyl trimethyl ammonium bromide on carbon steel corroded in a 0.5 M HCl solution. *Applied Surface Science*, 357, 845-855.

- [53] Verma, C., Ebenso, E. E., Bahadur, I., Obot, I. B., & Quraishi, M. A. (2015). 5-(Phenylthio)-3H-pyrrole-4-carbonitriles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical investigation. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 209-218.
- [54] Hussin, M. H., & Kassim, M. J. (2011). The corrosion inhibition and adsorption behavior of Uncaria gambir extract on mild steel in 1 M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 125(3), 461-468.
- [55] Bobina, M., Kellenberger, A., Millet, J. P., Muntean, C., & Vaszilcsin, N. (2013). Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor. *Corrosion Science*, 69, 389-395.
- [56] Yildırım, A., Mavi, A., & Kara, A. A. (2001). Determination of antioxidant and antimicrobial activities of Rumex crispus L. extracts. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49(8), 4083-4089.
- [57] Szklarska-Smialowska, Z., & Mankowski, J. (1978). Crevice corrosion of stainless steels in sodium chloride solution. *Corrosion Science*, 18(11), 953-960.
- [58] Behpour, M., Ghoreishi, S. M., Soltani, N., Salavati-Niasari, M., Hamadani, M., & Gandomi, A. (2008). Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 50(8), 2172-2181.
- [59] Deyab, M. A., & Abd El-Rehim, S. S. (2014). Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 1065-1072.
- [60] Farhadian, A., Rahimi, A., Safaei, N., Shaabani, A., Abdouss, M., & Alavi, A. (2020). A theoretical and experimental study of castor oil-based inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in acidic medium at elevated temperatures. *Corrosion Science*, 175, 108871.
- [61] Manning, G., Whyte, D. B., Martinez, R., Hunter, T., & Sudarsanam, S. (2002). The protein kinase complements of the human genome. *Science*, 298(5600), 1912-1934. [63] F. Sicheri and al, Crystal structure of the Src family tyrosine kinase Hck. *Nature*. 1997; 385: 602-609.
- [62] Zeroual, S., Daoud, I., Gaouaoui, R., & Ghalem, S. (2020). In vitro and Molecular Docking Studies of DPPH with Phoenix dactylifera L.(Deglet-Nour) Crude Fruits extracts and Evaluation of their Antioxidant Activity. *Asian Journal of Research in Chemistry*, 13(1), 52-59.
- [63] Simon, L., Imane, A., Srinivasan, K. K., Pathak, L., & Daoud, I. (2017). In silico drug-designing studies on flavanoids as anticolon cancer agents: Pharmacophore mapping, molecular docking, and Monte Carlo method-based QSAR modeling. *Interdisciplinary Sciences: Computational Life Sciences*, 9(3), 445-458.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE ET PRESPECTIVES

L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans l'HCl 1,0 M par les extraits de deux plantes a été étudiée en utilisant des techniques électrochimiques courantes et des calculs de chimie quantique par méthode DFT ainsi que le Docking moléculaire. Une analyse de surface a été également réalisée par l'intermédiaire de la microscopie électronique à balayage environnemental (MEB).

Il a été établi dans cette étude que :

➤ Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 600 mg/L, avec un pourcentage de 93.62 % pour l'extrait butanolique de la plante *Inula viscosa*, de 82.62 % pour l'extrait d'acétate d'éthyle et 88,83 % pour l'extrait butanolique de la plante *O.ficus indica* à 900 mg/L. Les courbes de polarisation ont montré une diminution de la densité des courants anodique et cathodique en fonction de la concentration. Les diagrammes d'impédance ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations étudiées. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges à l'interface métal/électrolyte. L'amplitude des diagrammes est affectée par la variation de la concentration, en effet, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration. Ces résultats ont confirmé que nos extraits peuvent ainsi être utilisés comme inhibiteur de la corrosion de l'acier APLI 5 G.B en milieu HCl 1M.

➤ Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 20-50 °C. Ils ont montré que l'augmentation de la température induit une diminution de l'activité inhibitrice notamment pour l'extrait butanolique de la plante *Inula viscosa* pour une concentration de 600 mg/L, le pouvoir protecteur de 93.62 % à 20 °C n'est plus que de 54.33 % à 50 °C. Au-delà de cette température, les pouvoirs protecteurs sont diminués. De plus, le tracé des différents isothermes a montré que l'adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir pour nos deux extraits. Ce modèle suppose que l'adsorption est monomoléculaire et que les interactions entre particules absorbées sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence la physisorption des molécules sur la surface à travers plusieurs paramètres thermodynamiques : l'énergie d'activation (E_a) du processus de dissolution de l'acier qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur. La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température suggère également la physisorption des molécules.

- Les observations par microscopie à balayage (MEB) confirment la présence d'une couche protectrice formée sur la surface de l'acier APLI5 G.B pour l'extrait butanolique de la plante *Inula viscosa*.
- Les calculs de chimie quantique basés sur la DFT des paramètres associés aux structures électroniques, de composants spécifiques de l'extrait, ont confirmé leur affinité inhérente à l'adsorption sur la surface du métal, et donc inhibent la réaction de corrosion. Les paramètres chimiques quantiques (tels que l'*HOMO*, et *LUMO* et le moment dipolaire) sont obtenus et discutés au vu des résultats expérimentaux.
- Les résultats du criblage virtuel par le logiciel **MOE** nous a permis de sélectionner les **5** meilleurs poses qui peuvent être proposés comme meilleur inhibiteur de notre cible thérapeutique **2HCK** et pour lesquels nous avons fait une analyse détaillée des diverses interactions. L'étude du Docking moléculaire a confirmé que le composé flavonoïde (L1 : padmatin) se lie aux résidus catalytiques de la kinase par six interactions de liaison hydrogène.

Recommandations pour les travaux futurs

- ✚ L'identification de chaque constituant des deux plantes et d'exploiter l'action inhibitrice de chaque constituant identifié.
- ✚ Afin d'avoir une idée plus précise du comportement des composés actifs contenus dans les inhibiteurs et des additifs, des analyses complémentaires comme HPLC, XPS, XDS.....seront essentielles.
- ✚ Dans les environnements de terrain, des substances telles que le H₂S, ainsi que CO₂ dissous, sont parfois présents. Par conséquent, une enquête qualitative sur l'effet de ces substances sur le processus de corrosion à haute température peut être recommandé.
- ✚ Davantage de travail doit être fait afin de fournir plus de preuves sur l'effet des films de microstructure et de produits de corrosion sur l'efficacité de l'inhibiteur, en particulier afin de clarifier l'influence de l'accumulation de cémentite sur la surface. Il sera très utile de surveiller le système pendant de plus longues périodes.

Annexes

Electrochemical and Theoretical Studies of *Inula viscosa* Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution

Elhassasna Souhir^{1,a}, Harkati Brahim^{1,b*} and Hadjar Samah^{2,c}

¹Laboratory of Bioactive Molecules and Applications, Larbi Tebessi University 12000 Tebessa, Algeria.

²Laboratory of Computational Chemistry and Nanostructure, University May 08, 1945, Guelma, Algeria.

^asouhir.elhassasna@univ-tebessa.dz, ^bbrahim.harkati@univ-tebessa.dz, ^csamah.hadjar@univ-tebessa.dz

Keywords: *Inula viscosa*, polarization methods, corrosion, carbon steel API 5L Gr-B, DFT.

Abstract. This study deals with the efficiency of corroding inhibition of the carbon steel API 5 L Gr – B in HCl 1M solution using the n-butanolic extract of *Inula viscosa* plant. The toughness was observed thanks to the electrochemical methods, that is potentiodynamic polarization and impedance measurements. The results show that the efficiency of the inhibition increases with the exploding extract concentration. A maximum inhibition rate of 92.37 % was recorded at 600 ppm of inhibitor according to the potentiodynamic measurements. The extract seems to be a good corroding inhibitor of the electrode writing, which is based on the results. The adsorption was instituted to obey to Langmuir isotherm. In expansion, the HOMO and LUMO analyzing are carried out using the useful thickness hypothesis strategy (DFT / B3LYP). Since HOMO and LUMO are the foremost critical orbitals in atoms, they are extremely important to understand certain atomic properties. To go further from the outcome of the DFT calculations, we obtain the total dipole moment of the molecule (μ), the absolute hardness (η), the absolute electronic negativity (χ).

Introduction

Our investigation is first and foremost about corrosion as well as the inhibitor of the n-butanolic extract in *Inula viscosa* on the corrosion of carbon steel in hydrochloric acid 1M, by polarization and impedance estimates. As mentioned, it also concerns, the corrosion, which is a deterioration of the metal by chemical actions and that of the open-air. We can then consider that, the corrosion is accurate while it is in contact of acid, and the industrialized processes hasten the use of corrosion inhibitors [1,2]. Though various inhibitors have been produced, they are toxic and harmful to the environment. Fortunately, most effective inhibitors are organic compounds and contain N, S and/or O atoms. These molecules can be absorbed by the metal surface and they are also able to reduce the dynamic destinations on this surface.

Of course, natural products are not only biodegradable, but they are ready to use [3-5]. These products are widely exploited inhibitors.

As a result, we notice that, the corrosion rate decreases and the use of the eco-friendly and harmless corrosion inhibitors is favored [2,6].

A theoretical study has been carried out to explain the inhibitory capacity of the flavonoids in this extract, and some researchers have detailed the effectiveness of natural substances to control corrosion [7].

1. Material and Methods

Extraction of Plant Materials

In October 2017, the aerial parts of *Inula viscosa* were gathered in the area of Jijel (in the northeast of Algeria). The plant fabric was dried in the shade, then kept into closed holders, away from light and dampness. 500 g of this plant powder were immersed into methanol for 24 hours.

This process was reused three times and the filtrates were mixed until they vanished under decreased pressure. The extract was then dissolved in distilled water during a whole night. The filtrate was then obtained with different solvents: petroleum ether, diethyl ether, ethyl acetate and n-butanol. The organic phases were separated and evaporated.

Practical Conditions

Electrochemical measurements were performed employing an individual computer-driven Volta lab 40 demonstrate PGZ301 Potentiostat/ Galvano stat prepared with Volta-Master 4 software. A normal three anode cell with a working electrode made of carbon steel API 5 L Gr – B with a dynamic surface of 1 cm^2 was utilized. The assistant anode was a platinum plate (1 cm^2) and the reference anode was spoken to by a saturated calomel cathode (SCE). Potentiodynamic polarization bends got with the filter rate of 0.5 mV S^{-1} , within the potential extend of -750 to -200 mV . The immersion time of the API 5 L Gr – B plates within the clear as well as in the presence of diverse concentrations of n-butanolic extract of *Imula viscosa* was 60 minutes in open circuit at room temperature. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out after 30 minutes of submersion time of the carbon steel plates in destructive media, at the corrosion potential of -487 mV (E_{corr}), in a recurrence run from 100 KHz to 10 mHz by a parturition flag of 10 mV amplitude peak to crest, at room temperature. From the Potentiodynamic polarization and Electrochemical impedance spectroscopy comes about the hindrance efficiency (IE%) of the inhibitor, degree of surface scope (θ) and corrosion rates (R_p , I_{corr} , V_{corr} , R_{ct} , C_{dl}) were calculated using equations (1) to (4) with the Tafel strategy agreeing to the 1st Strict condition and with the circular relapse of the Nyquist curve respectively [7,8].

Composition of Specimen Sheet

The working electrodes are cut from a carbon steel sheet, and its chemical composition is described in the Table 1. This steel (API 5 L Gr – B) is widely used in petroleum and gas industries.

Table 1. Chemical Composition of carbon steel API 5 L Gr– B.

Element	C	Si	S	P	Mn	Ni
Composition(%)	0.147	0.199	0.004	0.013	0.424	<0.005
Element	Cr	Mo	Ti	Cu	Nb	V
Composition(%)	0.01	0.008	<0.002	0.007	<0.002	<0002

2. Results and Discussion

Open-Circuit Potential and Corrosion Potential

More commonly called the abandonment potential or free potential, the present process is the most immediate measurable magnitude. This simple technical method provides initial information about the nature of the metal process / electrolyte interface. The immersion of the working electrode in the solution, with or without adding the inhibitor, the 60 minutes, allows the subscriber to give useful information about the degree of harshness of the solution. It as well, sets up a state of stability of the potential as a function of time. This process provides a relatively steady potential that will later serve as an essential data for the plot of polarization curves and electrochemical impedance diagrams.

This process was reused three times and the filtrates were mixed until they vanished under decreased pressure. The extract was then dissolved in distilled water during a whole night. The filtrate was then obtained with different solvents: petroleum ether, diethyl ether, ethyl acetate and n-butanol. The organic phases were separated and evaporated.

Practical Conditions

Electrochemical measurements were performed employing an individual computer-driven Volta lab 40 demonstrate PGZ301 Potentiostat/ Galvano stat prepared with Volta-Master 4 software. A normal three anode cell with a working electrode made of carbon steel API 5 L Gr – B with a dynamic surface of 1 cm^2 was utilized. The assistant anode was a platinum plate (1 cm^2) and the reference anode was spoken to by a saturated calomel cathode (SCE). Potentiodynamic polarization bends got with the filter rate of 0.5 mV S^{-1} , within the potential extend of -750 to -200 mV . The immersion time of the API 5 L Gr – B plates within the clear as well as in the presence of diverse concentrations of n-butanolic extract of *Imula viscosa* was 60 minutes in open circuit at room temperature. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out after 30 minutes of submersion time of the carbon steel plates in destructive media, at the corrosion potential of -487 mV (E_{corr}), in a recurrence run from 100 KHz to 10 mHz by a parturition flag of 10 mV amplitude peak to crest, at room temperature. From the Potentiodynamic polarization and Electrochemical impedance spectroscopy comes about the hindrance efficiency (IE%) of the inhibitor, degree of surface scope (θ) and corrosion rates (R_p , I_{corr} , V_{corr} , R_{ct} , C_{dl}) were calculated using equations (1) to (4) with the Tafel strategy agreeing to the 1st Strict condition and with the circular relapse of the Nyquist curve respectively [7,8].

Composition of Specimen Sheet

The working electrodes are cut from a carbon steel sheet, and its chemical composition is described in the Table 1. This steel (API 5 L Gr – B) is widely used in petroleum and gas industries.

Table 1. Chemical Composition of carbon steel API 5 L Gr– B.

Element	C	Si	S	P	Mn	Ni
Composition(%)	0.147	0.199	0.004	0.013	0.424	<0.005
Element	Cr	Mo	Ti	Cu	Nb	V
Composition(%)	0.01	0.008	<0.002	0.007	<0.002	<0002

2. Results and Discussion

Open-Circuit Potential and Corrosion Potential

More commonly called the abandonment potential or free potential, the present process is the most immediate measurable magnitude. This simple technical method provides initial information about the nature of the metal process / electrolyte interface. The immersion of the working electrode in the solution, with or without adding the inhibitor, the 60 minutes, allows the subscriber to give useful information about the degree of harshness of the solution. It as well, sets up a state of stability of the potential as a function of time. This process provides a relatively steady potential that will later serve as an essential data for the plot of polarization curves and electrochemical impedance diagrams.

Potentiodynamic Polarization Measurements

In this section, we observe that the potentiodynamic polarization on the steel in 1M HCL is run by the Tafel region. This process concerns the addition or not of inhibitor. We can of course see the result in figures 1 and 2. As for the kinetic parameters of this corrosion, they are evaluated as corrosion potential (E_{corr}), corrosion current density (i_{corr}) and Tafel constants (β_a and β_c). The, we can as well calculate the Tafel constants from the figures in table 2.

Determination of Corrosion Speed

The program (Volta Master 4 software) realizes the exposition of the corrosion modification in mm/year. This quick calculation is given by the degree of corrosion life (i_{corr}), compactness (D) and the equivalent weight (M) following a doubtful equation.

$$V_{corr} (mm/year) = \frac{i_{corr} (A/cm^2) \times M}{D (g/cm^2)} \times 3270 \quad (1)$$

The R %, IE % values were obtained from i_{corr} and R_p data using the equations below:

$$R \% = \left(1 - \frac{V_{corr}}{V_{corr}^0}\right) * 100 \quad (2)$$

$$IE \%_{i_{corr}} = \left(1 - \frac{V_{corr}}{V_{corr}^0}\right) * 100 \quad (3)$$

$$IE \%_{R_p} = \left(1 - \frac{R_p}{R_p^0}\right) * 100 \quad (4)$$

Since i_{corr} and R_p are the corrosion current density and the polarization resistance, they are respectively measured without inhibitor, we can also add that i_{corr} and R_p are the same parameters determined in solutions which contain inhibitor. The results got are in Table 2.

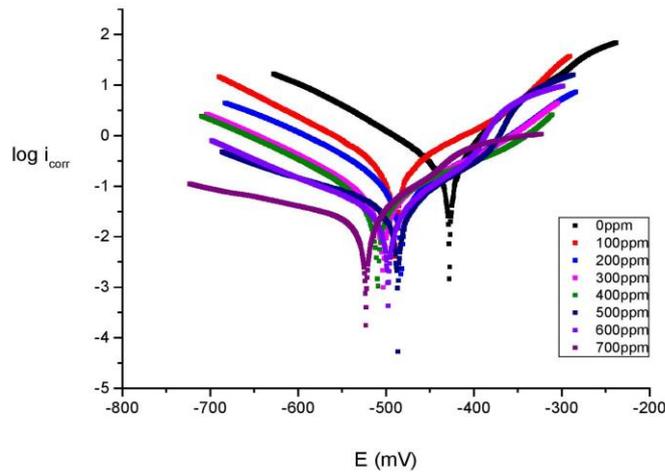


Fig 1. Potentiodynamic polarization curves for carbon steel in 1 M HCl and solutions containing n-butanolic extract of *Imula viscosa*.

Table 2. Electrochemical parameters, recovery rate and inhibitory efficiency describing the corrosion behavior of API 5 L Gr – B steel in 1M HCl with and without the addition of different concentrations of the extract at 20°C.

C (ppm)	-E (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	βa (mV/dec)	$-\beta c$ (mV/dec)	θ	EI%
0	427.8	0.3402	75.1	113.4	/	/
100	489.1	0.2367	122.6	111.1	0.3042	30.42
200	489.2	0.1860	124.1	142.5	0.4533	45.33
300	503.3	0.0995	120.8	140.0	0.7075	70.75
400	509.6	0.0881	187.2	138.2	0.7410	74.10
500	510.1	0.0218	77.4	149.1	0.9359	93.59
600	520.5	0.0217	79.5	127.8	0.9362	93.62
700	502.6	0.0289	84.7	269.3	0.9379	91.79

As a whole, the n-butanol extract of *Imula viscosa* rises up efficiently to 600ppm before stabilization. Whereas the effect of the inhibition slows down the development of the concentration. So, we notice that, the concentration of the inhibitor slightly moves the potential corrosion in the wrong way without shown an important change in B_a and B_c values. At this stage, we can consider that, not only the inhibitor alters the metal procedure of disintegration but it affects the evolution of hydrogen reaction, and at the same time, it is able to reduce the reactions on the exterior covering. In addition, the corrosion current increases to 0.3402 mA/cm² of the blanc acid to 0.0217 mA/cm².

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Measurements

The Nyquist representation of the resistance values of the steel in 1M HCl with and without the constituent of the inhibitor are in figure 2

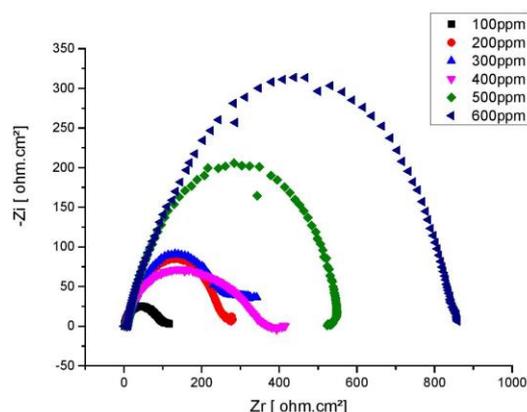


Fig 2. Nyquist plots for clement poise corroding in 1M HCl in the epilepsy and the proximity of different concentrations of n- butanol extract of *Imula viscosa*.

The spectrum seen above displays the capacity of the series in the corrosion of the steel that is mainly controlled by a process of charge transfer. However, the process of steel covering [9], cannot be altered by the presence of *Imula viscosa* extract. The efficiency of the series diameter, is more important than that, in the lack of inhibitor, then, this, is due to the fact that the obstruction of the inhibited subtract grows with the concentration of this inhibitor. In addition, the plots are defective semicircular shapes because of the effect of common dispersion, that is also the result of the absence of homogeneity of the exterior covering and the damaging effects of roughness of this process [10].

Table 3. Parameters of electrochemical impedance spectroscopy describing the corrosion behavior of steel API 5 L Gr – B in 1M HCl at 20°C.

C (ppm)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{dc} ($\mu F/cm^2$)	θ	EI (%)
0	64.53	87.79	/	/
100	88.74	160.6	0.2728	27.28
200	262.2	108.0	0.7539	75.39
300	277.3	64.27	0.7673	76.73
400	382.9	45.00	0.7719	77.19
500	539.4	40.61	0.8804	88.04
600	845.7	33.49	0.9237	92.37
700	421.6	26.87	0.8479	84.79

The charge transfer resistance (R_{ct}) increases with the concentration of the extract and this, up to a maximum value of about 845.7 $\Omega \cdot cm^2$ this corresponds to a maximum efficiency of about 92.37% at a concentration of 600 ppm. The result can be explained by both the strength of the protective properties of the film formed on the surface of the steel and the action of the extract on this surface, in fact the whole process induces an increase of the R_{ct} values [11].

Adsorption Isotherms

As far as the evaluation of the absorption process of n-butanol extract of *Inula viscosa* on the carbon steel surface, is concerned Langmuir, Temkin and Frumkin adsorption isotherms were got according to the following equation [12].

The correlation coefficient (r^2) is used to select the suitable isotherm from the plot of the different ones, and for each temperature. We also note that the linear correlative coefficients are close to unity for all the isotherms (Table 4); However, the r^2 is the closest to the unit compared to the other models. This process allows us to declare that the absorption of the inhibitor on the surface of the steel API 5 L Gr – B obeys to the Langmuir model in the field of concentration and temperature studies.

Table 4. Correlation coefficient.

Isotherm	Equation linear	R^2
Langmuir	$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{k} + C$	0.99654
Temkin	$\theta = \frac{1}{\alpha} \log kc$	0.9471
Frumkin	$\log \frac{\theta}{c(1-\theta)} = \log k + \alpha\theta$	0.9051
Freundlich	$\log \theta = \log k + \log c$	0.9685

According to Langmuir; his isotherm demonstrates the relation between a bulk and a surface concentration. Generally, this relation is based on framework assumptions. In the simplest model / framework, all the absorption sites are equivalent. However, only the monolayer occurs and no interactions are made between molecules on adjacent sites.

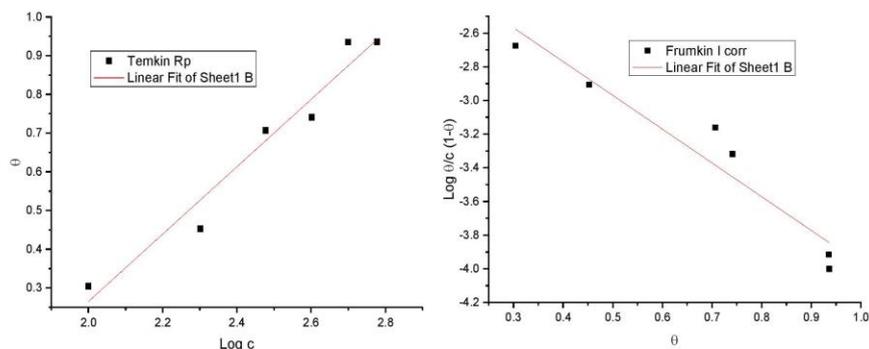


Fig 3. Isotherms for the adsorption of n-butanolic extract of *Imula viscosa* on the surface of carbon steel in 1M HCl with polarization measurements method.

Surface Analysis by Scanning Electron Microscopy

In figure 4 we can notice the micrograph of the surface of mild steel immersion in HCL during 24 hours in the absence and in the presence of inhibitor.

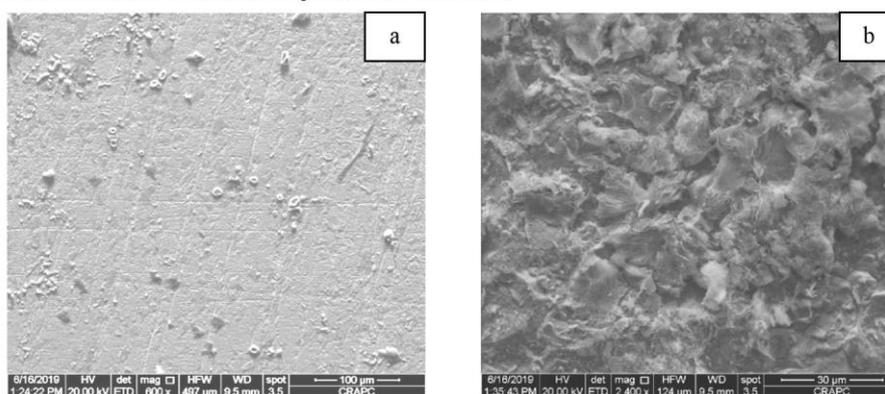


Fig 4. Morphology of the surface of the mild steel immersed in HCL (1N) during 24 hours of immersion: (a) in the absence of inhibitor, (b) in the presence of inhibitor (n-butanolic extract).

Figure 4a represents obviously the corrosion on the surface of the steel in the absence of inhibitor. The grey areas similar to iron oxide films.

Figure 4b shows clearly the state of mild steel when the inhibitor is present. This micrograph exposes a distinct amelioration of the surface condition. It is likely that a formation of a protective film on the metal surface will occur [13].

Computational Methodology

The calculation of the molecular models of the different molecules was carried out the Gaussian 09 package [14]. The Gauss view 5 software database was used for visualization [15]. The quantum chemical calculations were performed using density functional theory DFT with the Beck's three functional parameters exchange, and with the Lee-Yang-Parr which have non local functional correlation (B3LYP) with 6-31G (d,p) are used on invariable basis. Frontier molecular orbital FMOs analyses and molecular electrostatic potential (MEP) surface of the compounds were investigated. Also, quantum chemical descriptors were calculated to predict the electronic interaction between steel surface atoms and the inhibitors.

Optimized Structure

The optimized molecular structures of the flavonoids or Flavs (Flav1, Flav2, Flav3, Flav4) [16]:

Flav1: 3-O-acetylaramadendrin.

Flav2: 3-O-acetyl-7-O-methylaramadend.

Flav3: 3-O-acetyltaxifolin.

Flav4: 3-O-acetylpadmatin.

Were obtained at the B3LYP/6-31G(d,p) level in the gas phase and presented in figure 5.

The stabilization energy and the dipolar moment μ of the optimized structures are given in Table 5.

Table 5. The stabilization energy E and the dipole moment calculated for the flavonoids.

	Flav1	Flav2	Flav3	Flav4
E stability (kcal/mol)	-741486.22	-766153.68	-788687.09	-813355.07
Dipole Moment μ (Deby)	7.07	4.44	8.011	5.73

The given results in table 5 signify that flav 4 is more stable than the other ones. This stability decreases as follow: Flav4 > Flav3 > Flav2 > Flav1. The values of the dipole moment show that Flav2 is lowest polar compound with 4.44 Deby followed by Flav4 (5.73) and Flav1 (7.07) and finally Flav3 (8.01). So, we can say that the low value may benefit to the accumulation of inhibitor molecules on the metallic surface [17].

Frontier Molecular Orbital and Chemical Reactivity Descriptors

The FMO studies informed about the energy gap between the HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) and LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). The HOMO is considered as a nucleophile that donates electrons and LUMO can be an electrophile which accepts electrons from nucleophile [8-20]. According to the HOMO and LUMO energies, we can compute the global reactivity descriptors [21-23] such as the electron affinity (A), ionization potential (I), electronegativity (χ), global hardness (η), softness (S). These parameters calculated for the compounds are summarized in Table 6.

In Figure 5, we plot the energies and the shapes of HOMO and LUMO of optimized structures. As seen from Figure 5, We observed that the HOMO and LUMO of all flavonoids have the same shape and mainly distributed over the whole molecule with the same way. The HOMO is localized over aromatic rings and the oxygen, they formed from π -type bonding molecular orbital and n-type non-bonding orbital. The LUMO are π -type anti-bonding molecular orbital of the aromatic rings.

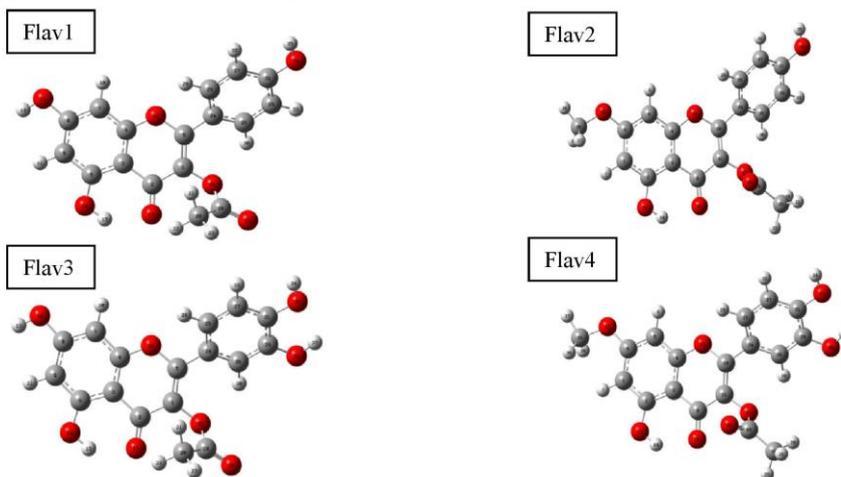


Figure 5. Optimized structures of different Flavs.

Table 6. The calculated chemical reactivity descriptors of different Flav by B3LYP\6-31G(d,p).

	Flav1	Flav2	Flav3	Flav4
E _{HOMO}	-6.018	-5.80	-5.94	-5.76
E _{LUMO}	-2.012	-1.72	-1.98	-1.70
$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$	4.00	4.08	3.96	4.02
I = -E _{HOMO}	6.01	5.80	5.94	5.76
A = -E _{LUMO}	2.01	1.72	1.98	1.70
$\chi = (I+A)/2$	4.01	3.76	3.96	3.73
$\eta = (I-A)/2$	2	2.04	1.98	2.03
S = 1/ η	0.5	0.49	0.5	0.49
ΔN	0.74	0.79	0.76	0.80

The result of the interaction between HOMO and LUMO levels of the reactive species is due to the chemical reactivity. Furthermore, the higher value of E_{HOMO} increases with the importance of the facility of inhibitor in giving electrons to unoccupied d-orbital of the metal surface. So, the more this value grows, the more the efficiency of the inhibition is increases.

The results of Table 6 prove that the E_{HOMO} values for the four Flav are closed, the difference is about 0.25 eV. The Flav4 and Flav2 inhibitors, have the highest E_{HOMO} value equal to -5.76 eV and 5.80 eV respectively. In addition, the lower the value of E_{LUMO}, the greater would be the electron accepting ability from the occupied metal orbitals.

Furthermore, we take into account, the fact that the lower value of ΔE , allows easily the release of electron, and helps along the absorption to strengthen [24,25].

In this context, the results in Table 6 brings out the slight difference in the values of E_{LUMO} and ΔE between the different Flav. We also note that, the lower values of Fav1 and Flav3 (4.00 eV and 4.02 eV) specify the number of transferred electrons (ΔN) was also calculated depending on the quantum chemical method [24], by according to the equation:

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi^{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta^{inh})} \quad (5)$$

Using theoretical value, $\chi_{Fe} = 7$ eV/mol and value of $\eta_{Fe} = 0$ eV/mol for the iron (steel). If the value of ΔN is less than 3.6, the efficiency of inhibition increases with increasing electron donating ability of the inhibitor to the metal surface [26]. The results showed a similar tendency from the Flav2 and Flav4 to transfer electrons (0.79, 0.8 respectively) compared to the Flav1 and Flav3 which have the lowest values.

Molecular Electrostatic Potential Surface

The molecular electrostatic potential (MEP) surface gives an idea about the electron density distribution over molecules. the electrophiles and the nucleophiles parts are represented in figure 7 and indicated by colors. The blue color regions show the positive electrostatic potential parts with low electron density, it's considered as electrophile sites, while the yellow, orange and red regions show the negative parts with high electron density. These regions are mainly concentrated on acetate (CH₃COO) and keto-enol groups and present the nucleophile sites. Also, we calculated also the electrostatic potential charges of molecules compared to the NBO charges.

The results are given in table 7. The distribution of the charges indicates the polar and a polar part in the molecules (Figure 8). The red color shows the negative charge and the green represents the positive one.

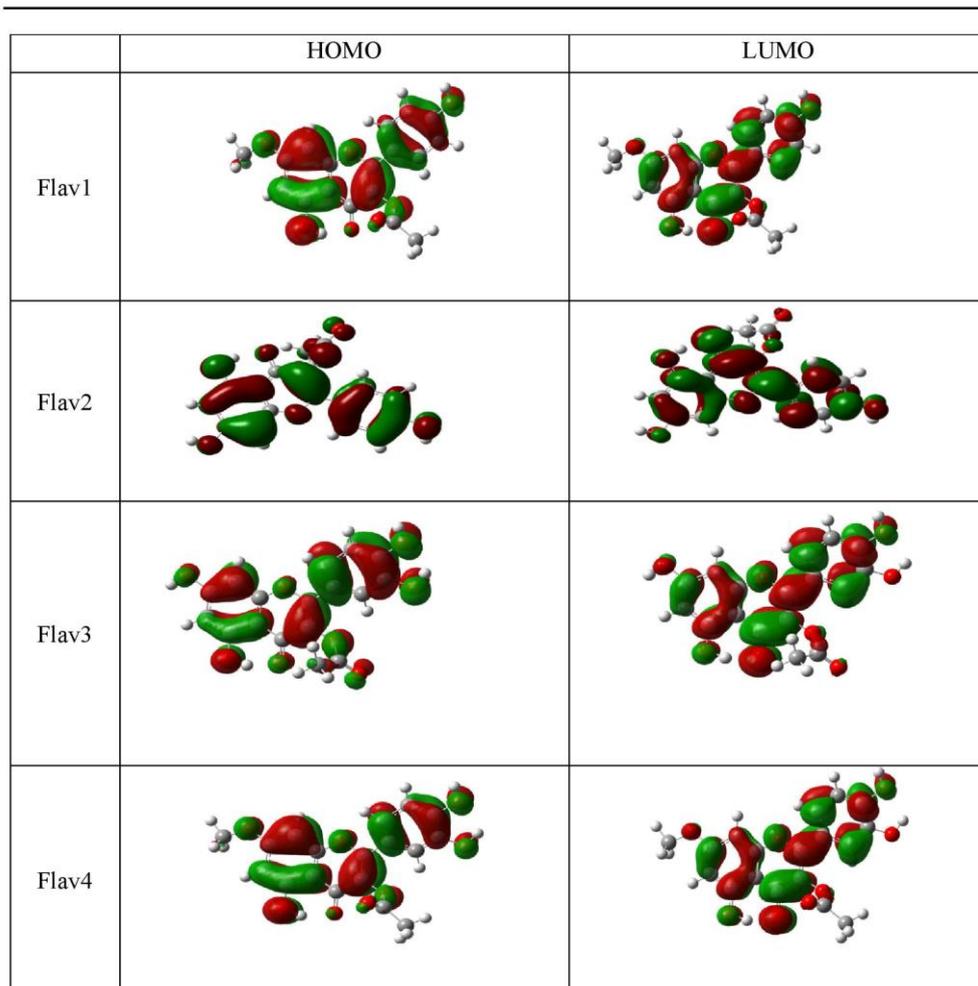
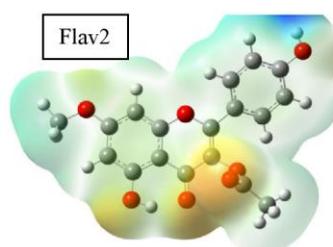
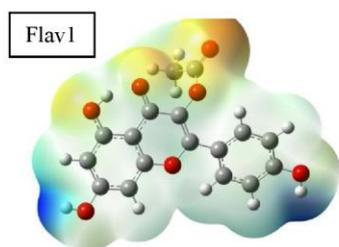


Fig. 6 The frontier molecular orbital of the optimized structures.

Table 7. The ESP and the NBO atomic charges of the different Flavs.

Atomic charge											
Flav1			Flav2			Flav3			Flav4		
N	ESP	NBO	ESP	NBO		ESP	NBO		ESP	NBO	
C1	-0.064	0.15	C1	-0.59	-0.39	C1	-0.067	0.16	C1	-0.58	-0.39
C2	0.59	0.46	C2	0.62	0.43	C2	0.58	0.46262	C2	0.61	0.41
C3	-0.62	-0.26	C3	-0.72	-0.26	C3	-0.61	-0.26	C3	-0.69	-0.26
C4	0.48	0.37	C4	0.65	0.36	C4	0.46	0.37327	C4	0.627	0.36
C5	0.29	0.36	C5	-0.68	-0.35	C5	0.33	0.36261	C5	-0.67	-0.35
C6	0.65	0.41	C6	0.59	0.36	C6	0.64	0.41085	C6	0.59	0.36
C7	-0.51	-0.36	H7	0.21	0.25	C7	-0.50	-0.36	H7	0.21	0.25
C8	0.53	0.37	C8	0.70	0.47	C8	0.52	0.37	C8	0.67	0.47
C9	-0.64	-0.39	H9	0.22	0.26	C9	-0.63	-0.39	H9	0.22	0.26
H10	0.21	0.26	C10	0.22	0.36	H10	0.21	0.26	C10	0.26	0.36
H11	0.22	0.25	C11	-0.11	0.17	H11	0.22	0.25	C11	-0.11	0.17
O12	-0.53	-0.67	O12	-0.30	-0.51	O12	-0.53	-0.67	O12	-0.30	-0.51
H13	0.41	0.49	O13	-0.56	-0.68	H13	0.41	0.49	O13	-0.56	-0.68
O14	-0.55	-0.68	H14	0.43	0.52	O14	-0.55	-0.68	H14	0.43	0.52
H15	0.41	0.52	O15	-0.31	-0.46	H15	0.41	0.52	O15	-0.30	-0.46
O16	-0.29	-0.46	O16	-0.55	-0.63	O16	-0.29	-0.46	O16	-0.54	-0.63
O17	-0.51	-0.64	O17	-0.35	-0.55	O17	-0.51	-0.63	O17	-0.35	-0.55
C18	0.67	0.84	C18	0.75	0.83	C18	0.68	0.84	C18	0.77	0.83
O19	-0.46	-0.55	C19	-0.48	-0.78	O19	-0.46	-0.54	C19	-0.52	-0.78
C20	-0.35	-0.81	H20	0.14	0.25	C20	-0.36	-0.81	H20	0.15	0.26
H21	0.08	0.25	H21	0.13	0.26	H21	0.087	0.25	H21	0.14	0.26
H22	0.12	0.28	H22	0.15	0.27	H22	0.11	0.27	H22	0.16	0.27
H23	0.11	0.27	O23	-0.48	-0.56	H23	0.11	0.26	O23	-0.49	-0.56
C24	-0.07	-0.14	C24	0.045	-0.13	C24	-0.072	-0.12	C24	0.015	-0.11
C25	-0.04	-0.18	C25	-0.091	-0.18	C25	-0.12	-0.21	C25	-0.16	-0.21
C26	-0.05	-0.18	C26	-0.13	-0.18	C26	-0.22	-0.24	C26	-0.26	-0.24
C27	-0.36	-0.31	C27	-0.33	-0.31	C27	-0.29	-0.30	C27	-0.27	-0.30
H28	0.12	0.25	H28	0.14	0.25	H28	0.13	0.25	H28	0.15	0.25
C29	-0.28	-0.28	C29	-0.24	-0.28	C29	0.27	0.28	C29	0.29	0.28
H30	0.13	0.27	H30	0.15	0.26	H30	0.19	0.28	H30	0.19	0.26
C31	0.43	0.34	C31	0.40	0.34	C31	0.23	0.27	C31	0.21	0.27
H32	0.16	0.23	H32	0.15	0.23	H32	0.15	0.24	H32	0.15	0.24
H33	0.17	0.25	H33	0.16	0.25	O33	-0.57	-0.71	O33	-0.57	-0.71
O34	-0.53	-0.67	O34	-0.53	-0.68	H34	0.43	0.50	H34	0.44	0.50
H35	0.40	0.49	H35	0.40	0.49	O35	-0.34	-0.53	C35	-0.03	-0.33
O36	-0.30	-0.54	C36	-0.03	-0.33	O36	-0.53	-0.68	H36	0.067	0.21
			H37	0.06	0.21	H37	0.43	0.50	H37	0.095	0.23
			H38	0.09	0.23				H38	0.065	0.21
			H39	0.06	0.21				O39	-0.54	-0.69
									H40	0.43	0.50



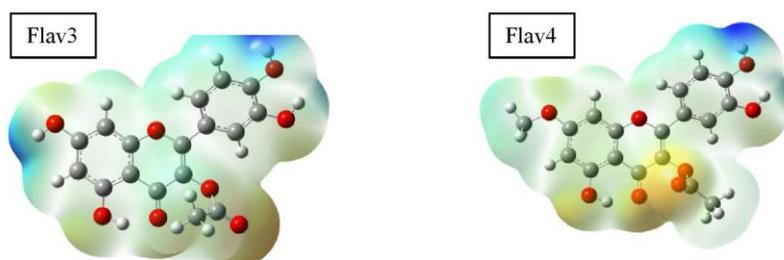


Fig. 7 The molecular electrostatic potential surfaces of the optimized molecules.

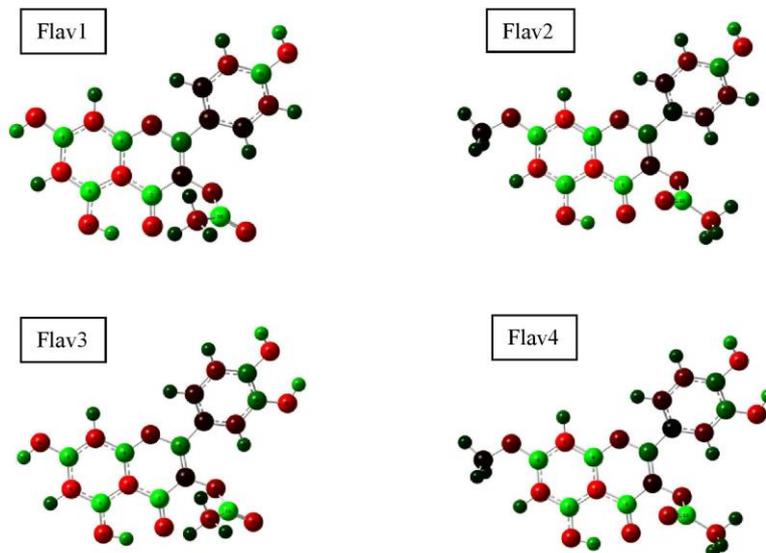


Fig. 8 The distribution of the ESP charges presented by colors.

3. Conclusion

Our actual research concerns the electrochemical and gravimetric study of steel inhibition API 5L Gr – B in the core of the HCL 1M by n- butanol extract, as well as the theoretical work on four flavonoids from the extract of the *Imula viscosa* plant.

In fact, the inhibitory efficiency of the n-butanolic extract goes with the increasing concentration, reaching a maximum value of 92.37% at 600 ppm (electrochemical measurement), and the results found by the gravimetric method, and the electrochemical measurements are in correct harmony.

On the one hand, the state of the metal surface, uses, for example the techniques of the surface characterization in order to check the nature of absorption of the compounds tested on the surface of the metal, namely SEM scanning electron microscopy.

On the other hand, the absorption of active principles on the metal surface obeys to Langmuir isotherm. The absorption of primary components of flavonoids concentration can be credited with the nearness of O-atoms, π -electrons and heterocyclic rings.

To conclude, we can deduce that the whole work consisted into a theoretical investigation about the chemical characters of four flavonoids as corrosion inhibitors. The results show/indicate / demonstrate that the flavonoids have in fact, the same properties and are then considered as good inhibitors.

References

- [1] B. E. Amitha Rani, J. B. Bharathi Bai, Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloy an Overview, *Int. J. Corr.* 2012(2011) 1-15.
- [2] D. K. Gupta, J. Singh, Corrosion Inhibitive Properties of different plant extracts, *Arch. Appl. Sci. Re.* 1(2009) 51-516.
- [3] M. Sangeetha, S. Rajendran, P. Prabhakar, R. Joseph Rathish, R.J. Rathis, Green Approach to Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acid Medium by Aqueous Extract of *Pedaliium murex* L. Leaves, *Int. J. Nano. Corr. Sci. Engg.* 2 (2015) 31-49.
- [4] K. K. Alaneme, S. J. Olusegun, O.T. Adelowo, Alexandria, Corrosion inhibition and adsorption mechanism studies of *Hunteria umbellata* seed husk extracts on mild steel immersed in acidic solutions, *Eng. J.* 55(2016) 673–681.
- [5] K. Ramya, N. Muralimohan, Study on Corrosion Inhibitor in Mild Steel by Various Habitual Plant Extract Review, *Int. J. Chem. Conc.* 2(2016) 70-75.
- [6] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Solanum Tuberosum as an Inhibitor of Mild Steel Corrosion in Acid Media, *IJCCE.* 28(2009) 77-84.
- [7] M. Allaoui, N. Gherraf, O. Rahim, E. Chebouat, M. Gouamid, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 1M HCl Medium Using n-Butanol Extract of *Traganum nudatum* Del, *IJAER.* 12 (2017) 6769-6777.
- [8] M. Allaoui, O. Rahim, L. Sekhri, Electrochemical Study on Corrosion Inhibition of Iron in acidic medium by *Moringa oleifera* extract, *Orient. J. Chem.* 33(2017) 637-646.
- [9] E. Chebouat, B. Dadamoussa, N. Gherraf, M. Gouamid, M. Allaoui, A. Cheriti, A. Khiari, Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1N HCl Medium by Acid Extract of *Ephedra alata*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8(2013) 12147 – 12153.
- [10] M. Benahmed, I. Selatnia, A. Achouri, H. Laouer, N. Gherraf, S. Akkal, Steel Corrosion Inhibition by *Bupleurum lancifolium* (Apiaceae) Extract in Acid Solution, *Trans Indian Inst Met.* 68(2015) 393-401.
- [11] M.A. Quraishib, A. Singh, V. Kumar Singh, D. Kumar Yadav, A. Kumar Singh, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves, *Mat Chem Phys.* 122(2010) 114–122.
- [12] M. H. Hazwan, M. J. Kassim, Electrochemical Studies of Mild Steel Corrosion Inhibition in Aqueous Solution by *Uncaria gambir* Extract, *J Phys Sci.* 70(2010) 1-13.
- [13] S. Bilgic, M. Sahin, The corrosion inhibition of austenitic chromium–nickel steel in H₂SO₄ by 2-butyn-1-ol, *Chem. Phys.* 70 (2001) 290-295.
- [14] G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Inc. Wallingford CT, 2009.
- [15] A.Frish, A.B. Nielsen, A.J. Holder, GAUSSVIEW User Manual, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 2001.

- [16] M Grande, F. Piera, A. Cuenca, P. Torres, I.S. Bellido, Flavonoids from *Imula viscosa*, *Planta Medica*. 39(1985) 414-419.
- [17] M. A. Bedair, S. A. Soliman, M. A. Hegazy, I. B. Obot, A. S. Ahmed, J. Adh, Empirical and theoretical investigations on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by three new Schiff base derivatives, *Sci Tech*. 33(2019) 1139-1168.
- [18] S.M. Hiremath, A. Suvitha, N.R. Patil, C.S. Hirmath, S.S. Khemalpure, S.K. Pattanyak, V.S. Negalurmah, K. Obelannavar, Molecular structure, vibrational spectra, NMR, UV, NBO, NLO, HOMO-LUMO and molecular docking of 2-(4, 6-dimethyl-1-benzofuran-3-yl) acetic acid (2DBAA): Experimental and theoretical approach, *J.mol struc*. 1171(2018) 362-374.
- [19] J. Prashanth, G. Ramesh, J. Laxman Naik, Jai Kishan Ojha, B. Venkatram Reddy, Molecular geometry, NBO analysis, Hyperpolarizability and HOMO-LUMO energies of 2-azido-1-phenylethanone using Quantum chemical calculations, *Materials Today*. 3(2016) 3761-3769.
- [20] F.A.M. Al-Omary, Y.S. Mary, C.Y. Panicker, A.A. El-Emam, I.A. Al-Suwaidan, A.A. Al-Saadi, C.V. Alsenoy, *J.Mol*, Spectroscopic investigations, NBO, HOMO-LUMO, NLO analysis and molecular docking of 5-(adamantan-1-yl)-3-anilinomethyl-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazole-2-thione, a potential bioactive agent, *J. Mol. Struct*. 1096 (2015) 1-14.
- [21] G. Alpaslan, B. Boyacioglu, N. Demir, Y. Tumer, G. Yapar, N. Yildirim, M. Yildiz, H. Unver, Synthesis, characterization, biological activity and theoretical studies of a 2-amino-6-methoxybenzothiazole-based fluorescent Schiff base, *J. Mol. Struct*. 1180 (2019) 170-178.
- [22] K. Fukui, Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions, *Science*. 218 (1982) 747-754.
- [23] G. O. Tan, U. Ceylan, E. Agar, H. Eseci, U. Ceylan, Erbil Agar, Crystal Structure, Spectroscopic Investigations and Quantum Chemical Computational Study of 2-[(3-nitrophenylimino) methyl]-5-diethylaminophenol, *J. Mol. Struct*. 1126 (2016) 83-93.
- [24] J. Fang, J. Liu, Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides, *J. Mol. Struct*. 593 (2002) 179-185.
- [25] T. Laabaissi, H. Lgaz, H. Oudda, F. Benhiba, H. Zarrok, A. Zarrouk, A. El Midaoui, B. Lakhri, R. Tourir, Comparative study of corrosion inhibition effect of benzodiazepine derivative on the carbon steel surface in 2.0 M H₃PO₄ and 1.0 M HCl mediums: Electrochemical, theoretical and Monte Carlo simulations studies, *JMES*. 8 (2017) 1054-1067.
- [26] I. Lukovits, E. Kalman, F. Zucchi, Corrosion inhibitors - Correlation between electronic structure and efficiency, *Corrosion*. 57 (2001) 3-8.