

1

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DE BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de Chimie

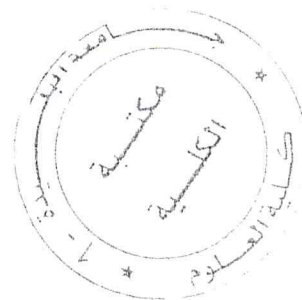


Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN CHIMIE DES PRODUITS NATURELS

Option : Chimie des produits naturels



**Etude de l'activité de la corrosion de l'acier par l'extrait
polaire de *Salvadora persica* (Siwak)**

Présenté par

M^{elle} LADIDI Kenza

M^{elle} MOHAMMEDI Amal

Encadré par :

Dr. MEHDAOUI Razika

Membre des jurys :

Mme R. MEHDAOUI

Mme Z. ZAFOUNI

Mme Y.DAGHBOUCHE

Qualité :

Promotrice

Membre

Présidente

Année universitaire : 2017/2018.

MA-540-159-1

Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier dieux le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

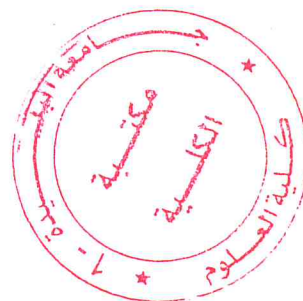
En second lieu, nous tenons à remercier notre promotrice Madame MEHDAOUI Razika son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir leurs propositions.

Nous remercions la docteur Mme Touafek Ouassila, la responsable de master de chimie des produits naturels

Nous tenons également à remercier SOULTANI Rym, doctorante du laboratoire des produits naturels pour nous avoir aidées dans notre mémoire.

Enfin nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicace

*Avec l'aide de Dieu, tout puissant, j'ai pu réaliser ce modeste
travail que je dédite :*

*A mes parents pour leur amour ; leur compréhension ; leur sacrifice
et soutien qu'ils m'ont donné pendant tous les moments de ma vie*

A mes chers frères Oussama et Nadir

A ma chère sœur Ikram

A mon Fiancé Ali

A tous mes amies surtout Amina ; Safaa ; Amel et Nasrine

A ma grande famille

A tous ceux ont aimé.

Kenza

A decorative border of pink roses and vines frames the text. The roses are in various stages of bloom, and the vines are adorned with green leaves and small pink buds. The border is more prominent on the right and bottom sides.

Je dédis ce mémoire à mes chers parents (Houcine et Houria) Merci de m'avoir toujours supporté dans mes décisions. Merci pour tout votre amour et votre confiance.

*Et mes chers frères et sœurs
(moussa, Omar, Bouchra et Amira)*

*Et a mon fiancé Mohamed Pour tout
l'encouragement, le respect et l'amour que tu
m'as offert. Et a toute la famille (Mohammedi,
Missaoui, et Merieche).*

*Et a toutes mes amies (Kenza, Safaa,
Nesrine, Nabila et Hadjer) et tous
ceux qui me sont chers...*

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48, en milieu acide HCl 1M par l'extrait de *Salvadora Persica*, par la méthode de perte de masse. La méthode d'extraction utilisée lors de cette étude est l'extraction par Soxhlet.

La première partie concerne l'extraction de l'inhibiteur de corrosion à partir des feuilles et des tiges de *Salvadora Persica*, la caractérisation et l'identification des extraits obtenus par UV-Visible et FTIR. Par ailleurs, un screening phytochimique a été fait pour déterminer la nature des métabolites extraits.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M en l'absence et en présence d'inhibiteur.

Les résultats obtenus ont révélé la présence de plusieurs familles chimiques telles que les alcaloïdes, les flavonoïdes et les tannins. Les résultats de l'étude de l'effet inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide montrent en outre que l'extrait de *Salvadora Persica* est doté d'un pouvoir inhibiteur de 93 % à 20 °C. Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} , ΔS_{ads}) ont confirmé l'adsorption physique des extraits de Siwak sur la surface métallique.

Mots clés : inhibiteur de corrosion, perte de masse, acier XC48, *Salvadora Persica*.

Abstract

This work is devoted to the corrosion inhibition of XC48 steel in 1M HCl acid medium by an *Salvadora Persica* extract by the method of mass loss. The extraction method used in this study is extraction by Soxhlet.

The first part concerns the extraction of the corrosion inhibitor from leaves and stems of *Salvadora Persica*, the characterization and identification of extract by the UV-Visible and FTIR. Otherwise a phytochemical screening was done to determine the nature of the metabolites.

The second part was devoted to the influence of concentration, immersion time and temperature on the corrosion process of C38 steel in 1M HCl acid medium in the absence and in the presence of inhibitor.

The results obtained with the presence of several families of chemicals such as alkaloids, flavonoids and tannins. The results of the study of the corrosion inhibiting effect of steel in acidic medium further show that *Salvadora Persica* extract has a 93% inhibitory power at 293 K the thermodynamic parameter values obtained (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} , ΔS_{ads}) confirmed the physical adsorption of the *Salvadora Parsica* extract on the metal surface.

Keywords: corrosion inhibitor;XC48steel; *Salvadora Persica*.

ملخص

يتناول هذا العمل تثبيط تآكل فولاذ XC48 في وسط حمض HCL بواسطة مستخلص عود الاراك (السواك) بواسطة طريقة فقدان الكتلة. طريقة الاستخراج المستخدمة في هذه الدراسة هي استخراج بواسطة سوكسليت.

الجزء الأول يتعلق باستخلاص مثبط التآكل من الأوراق وسيقان عود الاراك (السواك), توصيف وتحديد المستخلص بواسطة طيف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء, واختبارات الفيتوكيميائية.

الجزء الثاني كان مخصص لتأثير التركيز, وقت الغمر ودرجة الحرارة على عمليات التآكل من الفولاذ XC48 في حمض الهيدروكلوريك 1 مول في غياب ووجود المانع.

كشفت النتائج التي تم الحصول عليها عن وجود العديد من العائلات الكيميائية القلويدات والفلافونويد والتانينات.

أظهرت نتائج دراسة تأثير التثبيط المقاوم للصدأ للتآكل في وسط الحمضي أن مستخلص عود الاراك له قوة تثبيط بنسبة 93 % عند 20 درجة مئوية. قيم المعلمات الديناميكية الحرارية التي تم الحصول عليها أكدت على الامتزاز المادي لمستخلصات عود الاراك على سطح المعدن.

كلمة البحث : مثبط للتآكل, فولاذ XC48, عود الاراك.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : La composition chimique de *S. Persica*.

Tableau II.1 : inhibiteurs de corrosion à base des extraits.

Tableau II.2 : inhibiteur de corrosion à base des huiles essentielles.

Tableau III.1 : Récapitulatif des réactifs chimiques utilisés.

Tableau III.2 : Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier XC48.

Tableau III.3 : Caractéristiques mécaniques de l'acier XC48.

Tableau IV.1 : Récapitulatif des extraits du screening phytochimique des 'EFS et d'ETS.

Tableau IV.2 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentration en EFS.

Tableau IV.3 : Paramètre thermodynamique de l'adsorption d'EFS à 20c°.

Tableau IV.4 : Paramètre thermodynamique de l'adsorption de l'inhibiteur EFS à différentes température.

Tableau IV.5 : valeurs de vitesse de corrosion et de l'efficacité d'inhibitrice à différentes concentration d'EFS à différentes températures.

Liste des figures

Figure I.1 : Feuilles de *S. Persica*.

Figure I.2 : Fruits de *S. Persica*.

Figure I.3 : Tiges de *S. Persica*.

Figure I.4 : Arbuste de *S. Persica*.

Figure III. 1 : Feuilles (a) et tiges (b) de *S.Persica*.

Figure III.2 : Montage de l'extraction des feuilles de *S.Parsica* par Soxhlet.

Figure III.3 : Macération des feuilles de *S. Persica*.

Figure III.4 : Dispositif expérimental d'une polisseuse.

Figure III.5: La pièce d'acier avant(a) et après (b) le polissage.

Figure III.6 : Dispositif expérimental de la gravimétrie.

Figure VI.1 : Extrait de *S.Persica* obtenu à partir des feuilles et des (EFS) et des tiges (ETS).

Figure VI.2 : Détection chimique des alcaloïdes par réactifs de Waner (a ; b) et de Mayer (c ; d) sur les EFS et ETS.

Figure VI.3 : EFS (a)et ETS(b) avec le réactif de Folin.

Figure VI.4 : EFS (a) et ETS (b) avec le chlorure de fer.

Figure VI.5 : Détection des tanins pour EFS (a) et ETS (b).

Figure VI.6 : Détection chimique des saponines pour EFS(a) et ETS (b).

Figure VI.7 : Détection chimique des stéroïdes pour EFS (a)et ETS (b).

Figure VI.8 : Spectre UV-VIS d'ETS.

Figure VI.9 : Spectre UV-VIS d'EFS.

Figure VI.10 : Spectre FTIR d'ETS.

Figure VI.11 : Spectre FTIR d'EFS.

Figure VI.12: Variation de l'efficacité inhibitrice E (%) en fonction de la concentration pour EFS.

Figure VI.13 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (a) et Temkin (b) de l'acier dans HCL 1M ; en présence d'EFS à 293K ; après 6 heures d'immersion.

Figure VI.14 : Variation de ΔG_{ads} en fonction de la température.

Figure VI.15 : Droites d'Arrhenius de l'acier en milieu HCL 1M.

Liste d'abréviation

S. Persica : *Salvadora Persica*.

HCL : acidechlorhydrique.

EFS : extrait des feuilles de *Salvadora Persica*.

ETS :extrait des tiges de *Salvadora Persica*.

UV-VIS : spectroscopie ultraviolet visible.

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Fe Cl₃ : trichlorure de fer.

t : temps en heure.

S : surface de l'acier.

E (%) : efficacité inhibitrice.

V_{corr moy} : vitesse moyenne de corrosion en présence d'inhibiteur.

T : température.

Θ : le taux de recouvrement.

ΔG :l'énergie libre standard d'adsorption.

ΔS :l'entropie standard d'adsorption.

ΔH : l'enthalpie standard d'adsorption.

Sommaire

Introduction.....	1
Chapitre I : Description de la plante.....	2
1. Généralité sur S.Persica.....	2
1.1. Historique	2
1.2. Répartition géographique.....	2
1.3. Classification.....	2
1.4. Description botanique.....	3
2. Les méthodes d'extractions.....	3
2.1. Hydrodistillation.....	3
2.2. Macération.....	4
2.3. Extraction au Soxhlet	4
3. Composition chimique.....	6
4. Activité biologique des extraits de S.Persica.....	8
4.1. Activité anti microbienne.....	8
4.2. Activité antioxydants	8
Chapitre II : Généralité sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion.....	9
1. Définition de la corrosion.....	9
2. Classification de la corrosion.....	9
2.1. La corrosion chimique.....	9
2.2. La corrosion bactérienne.....	9
2.3. La corrosion électrochimique.....	9
3. Les facteurs de corrosion	9
4. Moyenne de lutte contre la corrosion	10
4.1. Protection par revêtements	10

4.2. protection électrochimique.....	11
4.3. Protection par inhibition.....	11
5. Les inhibiteurs de corrosion.....	11
5.1. Définition.....	11
5.2. Les différents critères d'inhibiteur de corrosion.....	11
5.3. Les types d'inhibiteurs.....	11
5.4 Classification des inhibiteurs.....	12
5.4.1. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur.....	12
5.4.2. Classement selon le mécanisme d'action.....	13
5.5. Mode d'adsorption des inhibiteurs de corrosion.....	14
5.5.1. Adsorption physique.....	14
5.5.2. Adsorption chimique.....	14
5.6. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....	14
6. Méthode d'évaluation de la corrosion.....	16
6.1. Méthode classique.....	16
6.2. Les méthodes électrochimiques.....	17
7. Inhibiteur vert.....	18
7.1. Inhibiteurs de corrosion vert a base des extraits.....	18
7.2. Inhibiteurs vert a base des huiles essentielles.....	19
Chapitre III : Matériels et méthodes.....	20
1. Introduction.....	20
2. Matériels et méthodes.....	20
2.1. Matière végétale.....	20
2.2. Réactifs chimiques.....	21
2.3. Extraction des composées polaires.....	21
2.4. Screening phytochimiques	22

2.5. Caractérisation des extraits obtenus.....	24
3. Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits	25
3.1. Etude gravimétrique.....	25
3.2. Matériau étudié.....	25
3.3. Préparation des solutions	26
3.4. Préparation de la surface des plaques.....	26
3.5. Evaluation de pouvoir inhibiteur.....	27
Chapitre IV : Résultats et discussions.....	29
1. Extraction de la matière végétale.....	29
1.1. Caractérisation des extraits des feuilles et des tiges de S.Persica.....	29
1.2. Rendements des extraits de S.Persica.....	29
1.3. Les résultats des testes de screening phytochimique	29
1.4. Caractérisation des extraits obtenus	32
2. Etude d'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide (HCl 1 M) par EFS et ETS.....	36
2.1. Variation d'efficacité inhibitrice d'EFS contre la corrosion de l'acier	36
2.2. Isotherme d'adsorption.....	37
2.3. Paramètres thermodynamiques.....	39
2.4. Effet de la température.....	41

Conclusion

Référence

Introduction

Introduction

La corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement. C'est un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement.

La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année. Dans le cas des procédés industriels les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs. Ces acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, détartrage acide, et aussi dans les procédés pétrochimiques [1].

L'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus pratiques pour la protection contre la corrosion, en particulier dans les solutions acides pour éviter la dissolution inattendue des métaux et la consommation d'acide. Un intérêt considérable a été généré dans l'étude des composés organiques en tant qu'inhibiteurs de corrosion en raison de leur utilité dans plusieurs industries [2]

Un certain nombre de composés organiques ont été signalés comme inhibiteurs de corrosion efficaces [3]. Mais, la plupart d'entre eux sont très toxiques pour l'être humain et l'environnement, le besoin d'heure est d'utiliser des inhibiteurs respectueux de l'environnement pour une vie plus sûre et plus saine. Ces derniers temps, plusieurs études ont été réalisées sur l'inhibition de la corrosion des métaux, par les extraits des plantes qui contiennent une grande variété de composés organiques, dont la plupart contiennent des hétéroatomes tels que P, N, S, O. Ces atomes se coordonnent avec l'atome de métal corrosif (leurs ions), à travers leurs électrons d'où des films protecteurs sont formés sur la surface métallique et donc la corrosion est empêchée ; Ces derniers sont écologiques, peu coûteux, disponibles et renouvelables [4].

Ce travail est composé de quatre chapitres, le premier est consacré à une mise au point bibliographique sur *Salvadora Persica* (*S.Persica*). Les généralités sur les inhibiteurs de corrosion et les différentes techniques d'évaluation de l'efficacité inhibitrice ont été détaillés dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre présente le matériel utilisés et les techniques d'études employées et les résultats d'extraction, caractérisation de l'extrait et l'étude gravimétrique. Sont regroupés dans le chapitre quatre. Sur la base des résultats trouvés une conclusion générale a été présentée.

Chapitre I :

Description de la plante

Chapitre I: Description de la plante

1. Généralités sur la plante *Salvadora Persica*

1.1. Historique

S. Persica (Miswak ou Arak) existe depuis les temps anciens. Elle est utilisée par les Babyloniens, il y a quelques 7000 ans, par la suite son usage s'est rependu chez les Grecs et les Romains, les Egyptiens et les musulmans [5].

1.2. Répartition géographique

S. persica se trouve surtout sur les roches un peu humides et les berges des ravins [6]. Elle se trouve dans tout le Sahara central : Hoggar et Tibesti, en Arabie, en Iran et en Inde, se rencontre en Mauritanie dans toute la vallée du fleuve où elle parsème le paysage de tâches de verdure pendant la période de sécheresse [7].

Dans la région de Tamanghasset, *S.Persica* se retrouve dans les ravins des montagnes, lits sablonneux, limoneux des oueds, dans l'étage tropical ,Mouyddir: gorges d'Arak ,Ahnet: oued Talohaq (chaude eau), Hoggar: oued silet; sud de Tamanghasset, oued tit, oued Ighighi (chaude eau); oued Terroumout, 1500-1600m, n°787 ,Tassili-n-Ajjer: oued Issadilen (Dr Rone) oued Miheroi, oued Irerer (Bary), Afara –n-ouecheran (Duveyrier); oued Tidjoudjelt (Guiard) [8].

1.3. Classification

Cette espèce appartient à :

- Règne : *Plantae*
- Division : *Magnoliophyta*
- Classe : *Magnoliopsida*
- Ordre : *Brassicales*
- Famille : *Salvadoraceae*
- Genre : *Salvadora L.*
- Espèce : *Salvadora persica L* [9].

1.4. Description botanique

S. Persica est un grand arbuste à feuilles persistantes, très ramifié, l'écorce est grise ou gris-blanc, profondément fissurée et les feuilles sont de forme variable elliptiques-ovales ou ovales-lancéolées un peu charnues.

Les fleurs sont pédicellées, d'un blanc verdâtre ou jaune verdâtre dans les panicules l'axes. les drupes sont globuleuses ou rondes, lisses, rouges à maturité. Le Miswak (*S. Persica*) comprend des tiges et des branches avec des fleurs et des fruits [10].



Figure I.1 : Feuilles de *S. Persica*.



Figure I.2 : Fruits de *S. Persica*.



Figure I.3 : Tiges de *S. Persica*.



Figure I.4 : Arbuste de *S. Persica*

2. Méthodes d'extraction

2.1. Hydrodistillation

L'hydrodistillation consiste à immerger directement la matière végétale à traiter dans un alambic rempli d'eau qui est portée à ébullition. Les principes volatiles sont alors entraînés par la vapeur d'eau et après condensation du distillât, sont séparés par décantation [11].

2.2. Macération

La macération est la méthode d'extraction solide- liquide la plus simple. Elle consiste en un contact de la matière végétale avec le solvant sans ou avec agitation, habituellement à température ambiante. L'opération bien que généralement longue et à rendement souvent médiocre, est utilisée dans le cas d'extraction des molécules thermosensibles [12].

2.3. Extraction au Soxhlet

L'extraction par Soxhlet, qui a été employée pendant longtemps, est une technique standard et la référence principale pour évaluer la performance d'autres méthodes d'extraction solide- liquide. L'extraction par Soxhlet est une technique générale et bien établie, et qui dépasse en performance les autres techniques conventionnelles d'extraction, excepté dans le cas de l'extraction des composés thermolabiles.

Dans un système conventionnel de Soxhlet, la matière végétale est placée dans une cartouche, et remplie de solvant frais condensé à partir d'un ballon à distiller. Quand le liquide atteint le niveau de débordement, un siphon aspire la solution de la cartouche et la décharge de nouveau dans le ballon à distiller, portant les corps dissous extraits dans le liquide en bloc. Dans le ballon, le corps dissous (soluté) est séparé du solvant par distillation. Le soluté reste dans le flacon et le solvant frais passe de nouveau dans le lit de solide. L'opération est répétée jusqu'à ce que l'extraction complète soit réalisée [13].

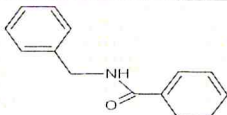
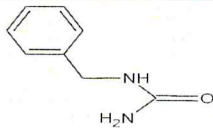
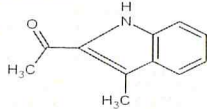
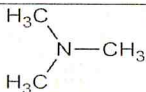
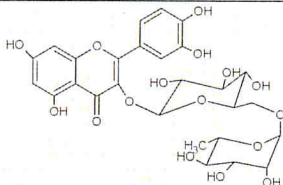
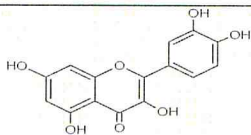
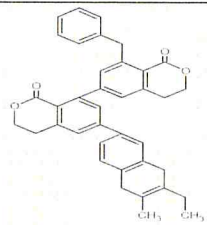
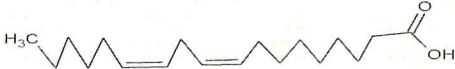
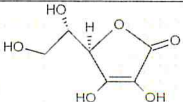
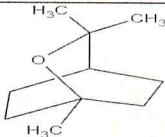
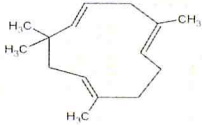
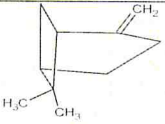
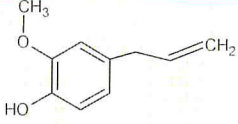
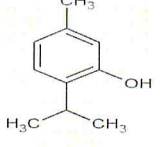
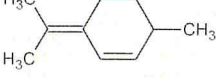
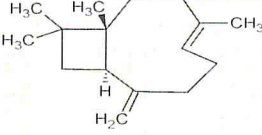
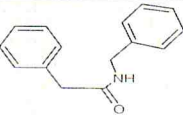
Benzylamides	N-benzylbenzamide (III)	
	benzylurée (IV)	
Alcaloïdes	Salvadoricine	
	Triméthylamine	
Flavonoïdes	Rutine	
	Quercétine	
Coumarinique	Salvadorine(dihydro-isocoumarine dimérique)	
Acides gras	Acides oléiques	
	Linoléique	
	Stéarique	
	Vitamine C	

Tableau I.1 : Composition chimique de *S. Persica* [9].

3. Composition chimique

Familles de constituants chimiques	Constituants chimiques principaux	Structure
Huile essentielle	1,8-cinéole (eucalyptol) (46 %)	
	α -caryophyllène (13,4 %)	
	β -pinène (6,3 %)	
	Eugénol	
	Thymol	
	isothymol	
	isoterpinolène	
	Bêta-caryophyllène	
	N-benzyl-2-phénylacétamide (II),	

4. Activité biologique des extraits de *S. Persica*

S. Persica possède plusieurs composés bioactifs et de larges propriétés pharmacologiques initiales de ses racines, de ses tiges et de ses rameaux en soins bucco-dentaires, y compris des activités antimicrobiennes, antioxydants, inhibitrices d'enzymes, antiulcéreuses, sédatives, analgésiques, anti-inflammatoires, hypoglycémiques, et antis tumorales [14].

4.1. Activité antimicrobienne

Les études précédentes ont prouvé que les extraits de *S. Persica* avaient une activité antimicrobienne contre les bactéries cariogènes et les bactéries parodontales et peuvent développer la santé périodontique. D'ailleurs, l'organisation mondiale de la santé recommande et encourage l'utilisation des bâtons de miswak dans l'hygiène buccale [15].

Avec l'accord de recherches antérieures, il a été confirmé que *S.Persica* présentait une activité antimicrobienne significative contre les bactéries aérobies et anaérobies recueillies sur les dents avec des gencives enflammées [16, 17].

On a récemment découvert que l'extrait de Miswak de Hoggar présentait un fort effet antimicrobien, qui inhibait plus significativement la croissance des bactéries Gram négatives de la plaque dentaire que les bactéries Gram positives [18].

4.2. Activité antioxydante

Les actions synergiques des composés antioxydants et des enzymes antioxydants font que le miswak est un bon bâtonnet à mâcher pour l'hygiène buccale et l'alimentation [19].

Des composés phénoliques en particulier les flavonoïdes, possèdent une activité antioxydante importante, qui est principalement basée sur leurs caractéristiques structurales [20].

Chapitre II : Généralité sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion

Chapitre II : Généralités sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion

1. Définition de la corrosion

La corrosion est définie comme une dégradation des matériaux ou de ses propriétés par une réaction chimique avec l'environnement [21].

2. Classification de la corrosion

La corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique [22].

2.1. Corrosion chimique

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température.

2.2. Corrosion bactérienne

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement.

2.3. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. La corrosion électrochimique fait appelle à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques.

3. Facteurs de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux paramètres, la température et le pH.

- Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de

réactions et de transport [23].

- **Effet de l'acidité**

Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [24].

- **La salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu [25].

4. Moyens de lutte contre la corrosion

Compte tenu, en particulier, des mesures impératives de sécurité et d'économie, les problèmes de la corrosion sont souvent délicats à résoudre. Le choix des moyens de protection doit être soigneusement analysé. Nous ne citons ici que les principaux procédés applicables à l'anticorrosion [26].

4.1. Protection par revêtements

- **Revêtements non métalliques**

- ❖ Peintures.
- ❖ Matières plastiques.

- **Revêtements métalliques**

- ❖ Immersion dans un bain fondu.
- ❖ Electrolyse.
- ❖ Métallisation au pistolet.
- ❖ Métallisation sous vide.
- ❖ PVD (dépôt en phase vapeur).
- ❖ (dépôt en phase chimique).

4.2. Protection électrochimique

- Protection anodique.
- Protection cathodique

4.3. Protection par inhibition

- Les inhibiteurs organiques
- Les inhibiteurs minéraux

5. Inhibiteurs de corrosion

5.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique que l'on ajoute au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion [21].

5.2. Différents critères de l'inhibiteur de corrosion

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physico-chimiques de milieu corrosif, il ne doit pas réagir de façons stœchiométriques avec les espèces corrosives.
- Le prix de revient doit rester raisonnable, or les quantités de liquide à traiter sont souvent importantes.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité
- Être peu cher [27].

5.3. Types d'inhibiteurs

L'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal conduit au blocage des sites réactionnels, ce qui empêche soit les réactions anodiques, soit les réactions cathodiques (ou les deux), et, de ce fait, il en résulte une diminution du courant de corrosion [28].

- **Inhibiteurs anodiques**

Ils agissent au niveau de la réaction anodique. Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

- **Inhibiteurs cathodiques**

Ils agissent au niveau de la réaction cathodique, en revanche, ils diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

- **Inhibiteurs mixtes**

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion.

5.4. Classification des inhibiteurs

5.4.1. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur

- **Inhibiteurs inorganiques (minéraux)**

Les molécules inorganiques sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité ou en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations).

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates... etc. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

- **Inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont de plus en plus utilisées pour le développement des inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons de toxicité essentiellement [29].

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués des hétéroatomes. O, N et S ont une basicité et une densité électronique plus élevées et agissent ainsi comme inhibiteur de corrosion. O, N et S sont les centres actifs pour le processus d'adsorption sur la surface

métallique.

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- Le radical aminé (-NH₂).
- Le radical hydroxyle (-OH).
- Le radical carboxyle (-COOH).

L'efficacité d'inhibition devrait suivre la séquence O < N < S < P.

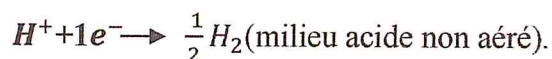
5.4.2. Classement selon le mécanisme d'action

- **Mécanisme d'action électrochimique**

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal+ solution) en présence duquel il se trouvera. Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique ; on peut distinguer les inhibiteurs anodiques cathodiques au mixte l'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique ; qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodique (siège de l'oxydation du métal) [30].



Soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^{+} en milieu acide).



Ou



- **Mécanismes d'action interfaciale**

C'est le troisième mode de classement des inhibiteurs ; qui différencie ceux-ci à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ; c'est-à-dire ceux qui agissent en formant des films de molécules adsorbées à la surface du métal ; sont plutôt utilisés en milieu acide ; alors que les inhibiteurs formant des films tridimensionnels de produits de réaction sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins. Il existe cependant des exceptions à ces règles de comportement et par exemple ; certaines molécules organiques agissent par simple adsorption à la surface du métal (amines filmantes pour la protection de

l'acier) en milieu aqueux de pH neutre [31].

5.5. Mode d'adsorption des inhibiteurs de corrosion

On distingue deux types d'adsorption :

- Adsorption physique (La physisorption).
- Adsorption chimique (chimisorption).

5.5.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types de liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P, S porteurs de doublets libres). L'adsorption physique est due à l'attraction électrostatique entre les ions inhibiteurs ou les dipôles et la surface chargée électriquement du métal. Les forces d'adsorption électrostatique sont généralement faibles. Les espèces inhibitrices adsorbées sur le métal, en raison des forces électrostatiques, peuvent également être désorbées facilement.

Une fonction principale d'adsorption électrostatique est que les ions ne sont pas en contact physique direct avec le métal. Une couche de molécules d'eau sépare le métal des ions.

Le processus d'adsorption physique a une faible énergie d'activation et relativement indépendante de la température.

5.5.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité plus importante de l'inhibiteur. La chimisorption résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibition (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi des liaisons chimiques covalentes très fortes se forment. L'inhibiteur a le comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome métallique de la surface. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [28].

5.6. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur sont souvent représentées par les isothermes classiques d'adsorption. La relation entre la

quantité de substance adsorbée sur l'électrode par unité de surface, à une température donnée, en fonction de la concentration en inhibiteur est donnée par l'isotherme d'adsorption. Celle-ci est obtenue à partir de la condition d'égalité des potentiels électrochimiques (état d'équilibre) de la substance en solution d'une part, et à l'état adsorbé d'autre part. Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques.

Parmi les plus connus, on cite les isothermes de : Langmuir, Frumkin, Temkin. Toutes ces isothermes sont de la forme générale :

$$(x, \theta) \exp (-2a\theta) = KC$$

Où

- f_x : Facteur configurationnel qui dépend du modèle physique et des hypothèses formulées pour l'isotherme.
- θ : Taux de recouvrement.
- C : Concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.
- x : Proportion du facteur de dimension.
- K : Constante d'équilibre du processus d'adsorption.
- a : Paramètre d'interaction moléculaire.

Les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques sont :

a) Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [32]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$.

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

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

$$V_{des} = K_{des}\theta.$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales

$$K_{ads} (1-\theta) C_{inh} = K_{des} \theta.$$

$$\theta/(1-\theta) = K C_{inh} \quad \text{avec } K = K_{ads} / K_{des}$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule $\theta = KC_{inh}/(1+ KC_{inh})$

b) Isotherme de Temkin

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

$$\text{Exp} (-2a\theta) = KC$$

c) Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée, après réarrangement, par l'expression suivante :

$$\text{Ln} [\theta/C (\theta-1)] = \text{Ln } K + 2a\theta$$

L'isotherme de Frumkin exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si a est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a négatif, les interactions sont répulsives, si a tend vers 0, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

6. Méthode d'évaluation de la corrosion

6.1. Méthode classique

- La gravimétrie (perte de masse)

La perte de masse est la méthode non électrochimique la plus ancienne de mesure de la vitesse de corrosion et de l'efficacité d'inhibition, et qui se base sur la construction réelle du système. C'est une méthode simple, elle donne des informations très utiles à des prix relativement bas et sans perturbation des systèmes, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔM ($\text{mg.cm}^{-2}\text{h}^{-1}$) ; Subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante, après un temps donné, la plaque est retirée du contact avec l'agent corrosif, lavée, séchée et pesée, Afin de réaliser les mesures gravimétriques. La vitesse de corrosion est déterminée par la formule

suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{t \cdot S} \text{ (Eq1)}$$

- * S : surface de la plaque étudiée.
- * V_{corr} : Vitesse de corrosion.
- * t : temps d'immersion de la plaque étudiée en heure.

$$\Delta m = m_0 - m_t \quad \text{(Eq2)}$$

- * m_0 : Masse initiale.
- * m_t : Masse à l'instant t [33].

6.2. Méthodes électrochimiques

- **Mesure du potentiel de corrosion**

Il indique le type de l'inhibiteur (anodique -cathodique ou mixte) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur, si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

- **Spectroscopies d'impédance électrochimique**

La spectrométrie d'impédance électrochimique est avant tout une méthode de laboratoire utilisée pour caractériser l'interface métal solution en milieu vivant, c'est donc l'interface matériau bio film qui est ainsi caractérisée. Cependant, cette technique n'est pas facilement utilisable et n'est interprétable que dans le cadre d'une électrode homogène ce qui limite son application puisque les biofilms sont généralement très hétérogènes et que les phénomènes de corrosion localisée sont souvent observés en milieu vivant [34].

- **Méthode potentiodynamique**

La méthode par balayage potentiodynamique permet de caractériser à partir d'une courbe de polarisation limitée à de faible surtension anodique et cathodique une résistance définie comme une résistance de polarisation proportionnelle au courant de corrosion [35].

7. Inhibiteurs verts

Inhibiteurs de corrosion organiques naturels Sur la base de demandes environnementales et de sécurité, la nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion naturels non toxiques a été développée. Les produits naturels ont le potentiel de remplacer les inhibiteurs organiques synthétiques en raison des principaux avantages suivants, c'est-à-dire respectueux de l'environnement et biodégradables, facilement disponibles, synthèse par une procédure simple à faible coût [36]. En généralement Les inhibiteurs de corrosion verts sont biodégradables et ne contiennent pas de métaux lourds ni d'autres composés toxiques. [37].

7.1. Inhibiteurs de corrosion vert a base des extrais

Source des inhibiteurs	Type de métal	Milieu	Efficacité inhibitrice	Concentration Et la température (°C)	Type d'inhibiteurs	Auteurs et références
Parties aériennes de <i>Getiana olivieri</i>	Acier doux	HCL (0.5M)	93,7%	800 mg /l a 20°C	Inhibiteur mixte	E. Baran et al [38]
<i>Tinospora crispa</i>	Acier doux	HCL (1M)	70%-80%	800 et 1000 ppm	Inhibiteur anodique	M. Hazwan Hussin et al [39].
Extrait des feuilles de <i>Chlomolaenaodorata L.</i>	Aluminium	HCL (2M)	92,16% 77,43%	30°C 60°C		Obot et coll [40].
<i>Ficus hispida</i> (Extrait de feuille)	Acier doux	HCL (1M)	90%	250ppm à 360°C	Inhibiteur mixte	P.Muthukrishnan et al [41].
<i>Justicia gendarussa</i>	Acier doux	HCL (1M)	93%	150 ppm à 25°C	Inhibiteur mixte	Satapathy .A.K._et [42].
<i>Citrus aurantiifolia</i> (Extrait de feuilles)	Acier doux	HCL (1M)	97,51%	2,5% de l'extrait à 70°C	Inhibiteur mixte	Saratha et al [43].
<i>Citrus aurantium</i> (Extraits de feuilles)	Acier doux	H ₂ SO ₄ (1 M)	89%	10 ml / l à 40 ° C		Karim.H. Hassan et al [44].
Limonène (extrait d'orange)	Acier C38	HCL (1M)	72%	220 mg/l 25°C-55°C	Inhibiteur mixte	Chaieb et al [45].

Tableau II.1 : Inhibiteurs de corrosion à base des extraits.

7.2. Inhibiteurs de corrosion vert à base des huiles essentielles :

Huiles essentielles	Métal	Milieu	Efficacité	Concentration et température	Type d'inhibiteur	L'auteurs et références
<i>Fenouil</i> (<i>Foeniculum Vulgare</i>)	L'acier	HCL (1M)	76%	3 mL / L	Inhibiteur Mixte	N. Lahhit et al [46].
<i>Pennyroyal</i> (<i>Menthapulegium</i>)	Acier	HCL (1M)	80 %	2,76g/l	Inhibiteur cathodique	Bouyanzer, A et al [47].
<i>L'Artemisia</i>	Acier	HCL (1M)	87 %	19 g/dm ³ à 70°C	Inhibiteur cathodique	Bouyanzer, A et al [48].
<i>Clove</i>	Fer	HCL (0,5M)	98 %	5 g/l		Saxena, A et al [49].
<i>fennel</i> (<i>FoeniculumVulgare</i>)	L'acier au carbone	HCL (1M)	76 %	3ml/l	Inhibiteur Mixte	Lahhit, N et al [50].
<i>D'Artemisia</i> <i>Mesatlantica</i>	L'acier au carbone	HCL (1M)	92%	3g / L	Inhibiteur Mixte	K.Boumhara et al [51].

Tableau II.2 : Inhibiteurs de corrosion à base des huiles essentielles.

Chapitre III :

Matériels et méthodes

Chapitre III : Matériels et méthodes

1. Introduction

Ce travail a pour objectif d'étudier l'action des EFS et ETS de *S. Persica* comme inhibiteur de corrosion.

Pour réaliser cet objectif nous avons opté pour les étapes suivantes :

- L'extraction à partir des feuilles et des tiges de *S. Persica* en utilisant deux procédés d'extraction : Extraction par Soxhlet et la macération, afin de voir l'effet du procédé sur le rendement.
- L'étude du pouvoir inhibiteur des EFS vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC48 dans un milieu acide HCL 1M par la méthode gravimétrique.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matière végétale

Pour la présente étude, nous avons utilisé comme matière végétale *S. Persica* récoltée à Tamanrasset au mois de mars 2017. Les échantillons sont séchés à l'air libre et à température ambiante.

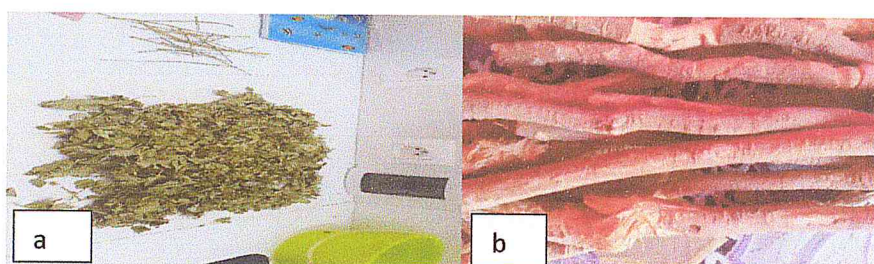


Figure III.1 : Feuilles(a) et tiges (b) de *S.Persica*.

2.2. Réactifs chimiques

Les réactifs utilisés dans notre étude sont :

Produits chimique	Masse molaire	Pureté	Origine
Acide chlorhydrique HCL	36.46	37%	SIGMA-ALORICH
Ethanol absolu C_2H_6O	46.07	99.9%	SIGMA-ALORICH

Tableau III. 1 : Récapitulatif des réactifs chimiques utilisés.

2.3. Extraction des composées polaires

a) Extraction par Soxhlet

L'extraction a été réalisée à l'aide d'une extraction de Soxhlet, une masse d'échantillon solide (60 g de poudre de chaque partie), pesée est placée dans un cartouche à son tour placée dans une chambre d'extraction d'un appareil de Soxhlet de 250 ml de capacité. L'échantillon solide est ensuite extrait sous reflux. La cartouche est alors retirée de la chambre de Soxhlet. L'extrait est récupéré après l'évaporation de l'éthanol dans un évaporateur rotative à 60°C.



Figure III.2 : Montage de l'extraction des feuilles de S.Persica par Soxhlet.

b) Extraction par macération

L'extraction par macération est une extraction à froid. C'est un simple contact entre le support solide et le solvant, la séparation se fait par filtration. Elle consiste à prendre 50 g de matière végétale (tiges, feuilles) séchée et les macérer dans 300 ml d'éthanol pendant 15

jours. L'extrait est récupéré après l'évaporation de l'éthanol dans un évaporateur rotative à 60°C.



Figure III.3 : Macération des feuilles de *S.Persica*.

- **Calcul du rendement**

Les rendements moyens des EFS et ETS ont été calculés en fonction de la matière végétale sèche, obtenus par Soxhlet et par macération selon la relation suivante :

$$R = \frac{m_{exp}}{m_{theo}} \times 100$$

* m_{exp} , m_{theo} : Les masses d'échantillons après et avant l'extraction respectivement.

2.4. Screening phytochimique

Le but final de l'étude des plantes médicinales est souvent d'isoler un ou plusieurs constituants responsables de l'activité particulière de la plante. De ce point de vue, les techniques générales de screening phytochimique peuvent être d'un grand secours. Ces techniques permettent de détecter, dans la plante, la présence des produits appartenant à des classes de composés ordinairement physiologiquement actifs [52].

a) Alcaloïdes

Les alcaloïdes sont des métabolites secondaires le plus souvent d'origine végétale, d'une grande ou petite toxicité, qui ont un caractère basique et un azote comme composant. Les alcaloïdes constituent l'une des plus grandes familles de métabolites secondaires, avec près de 10 000 à 12 000 structures différentes [53].

Mode opératoire

- **Test de Mayer**

Dans un tube à essai, introduire 1ml de l'extrait à analyser. Acidifier le milieu par quelques gouttes de HCl et ajouter le réactif de Mayer dans le tube, l'apparition d'une couleur jaune clair ou crème indique la présence des alcaloïdes [54].

- **Test de Wagner**

Introduire 1ml de l'extrait à analyser, acidifier le milieu par quelques gouttes de HCl et ajouter le réactif de Wagner, l'apparition d'une couleur rouge brun indique la présence des alcaloïdes [54].

b) Composés phénoliques

Les polyphénols ou composés phénoliques forment une grande classe de composés chimiques. Ce sont des composés photochimiques polyhydroxylés et comprenant au moins un noyau aromatique à 6 carbones [55].

Mode opératoire

- **Test de Folin-Ciocalteu**

Dans un tube à essai, introduire 1ml d'extrait à analyser et ajouté 2ml de la solution aqueuse de Na_2CO_3 puis ajouté 0.2ml de réactif de Folin et laisser reposer 30min, l'apparition d'une couleur bleu-gris indique la présence des composés phénoliques.

c) Flavonoïdes

Le terme flavonoïde représente une large gamme de composés naturels appartenant à la famille des polyphénols [56]. Ce sont des pigments responsables de la coloration jaune, orange et rouge dans les différents organes végétaux [57, 58, 59].

Mode opératoire

- **Test de Chlorure de fer**

Dans un tube à essai introduire 5 ml d'extrait et ajouter la solution de trichlorure de fer $FeCl_3$ à %, l'apparition d'une couleur vert-foncé indique la présence des flavonoïdes.

d) Tanins

Les tanins sont des substances polyphénoliques de structure variée. Leur poids moléculaire est compris entre 500 et 3000 g/mol [60, 61].

Mode opératoire

Dans un tube à essai sont introduits 1 ml de l'extrait, 2 ml d'eau et 2 à 3 gouttes de trichlorure de fer dilué (FeCl_3) (1%). L'apparition d'une couleur vert-marron ou bleu-noir est un indicateur de la présence des tanins [62].

e) Saponines

Les saponosides sont une classe d'hétérosides très répandue chez les plantes et les animaux marins. Ce sont des glycosides stéroïques ou triterpéniques qui ont la propriété de former des solutions moussantes en présence d'eau et de précipiter le cholestérol [61].

Mode opératoire

Dans un tube à essai introduire 2 ml de l'extrait et 2 à 5 ml d'eau distillée. Le mélange obtenu est agité fortement. L'observation d'une mousse persistante après 20 min indique qu'il y a des saponines dans l'extrait testé. [63]

f) Stéroïdes

Les stéroïdes ne sont pas des terpènes mais des composés de biodégradation de triterpènes. Ils constituent une classe de composés abondamment présents dans la nature (règne animal et végétal) [61].

Mode opératoire

Dans un tube à essai introduire 1ml d'extrait et ajouter 10ml de chloroforme et 10 ml d'acide sulfurique concentré sur le côté. L'apparition d'une couche haute rouge indique la présence des stéroïdes.

2.5. Caractérisation des extraits obtenus

La caractérisation des produits végétaux concerne l'analyse spectroscopie ultraviolet visible (UV-VIS) d'une part et la spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (FTIR) d'autre part.

a) Analyse par UV -VIS

La spectroscopie UV-VIS, est une méthode non destructive et rapide. Elle permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon, mais également de déterminer quantitativement la concentration

d'espèce absorbant dans ce domaine spectral.

Avant de procéder à l'analyse spectroscopique par UV-VIS, nous avons réalisé une dilution des EFS et ETS. Les analyses ont ensuite été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS de type (Shimadzu uv-1201) avec un balayage dans le domaine 200-800 nm afin de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale.

b) Analyse par FTIR

L'analyse structurale des EFS et ETS, a été effectuée à l'aide d'un FTIR de type JASCO FT/IR 4100. Le spectre FTIR a été enregistré dans un intervalle de fréquence de 400 à 4000cm^{-1} .

Les échantillons ont été préparés avec du KBr compressé sous forme de pastilles.

3. Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits

3.1. Etude gravimétrique

Notre étude a pour but de déterminer le comportement de l'acier XC 48, vis-à-vis du phénomène de corrosion uniforme dans un milieu acide (HCl 1M), en présence et en absence d'inhibiteur. Cette étude permet d'évaluer la vitesse de dissolution d'un métal qui s'effectue dans un milieu déterminé, à une concentration donnée, afin de déterminer le pouvoir inhibiteur des substances testées par la gravimétrie, dans un bain marie à température programmée.

3.2. Matériau étudié

Le matériau utilisé est un acier XC48 dont la composition chimique et massique est donnée dans le tableau III.2 et les caractéristiques mécaniques sont présentées dans le tableau III.3

Eléments		C	S	Fe	P	Si	Mn	Al
% massique	Min	0.43	0,00	96	0,00	/	0.60	/
	Moy	0.49	0.036	98	0.014	0.22	0.77	0.001
	Max	0.50	0.050	99.5	0.030	/	0.90	/

Tableau III.2: Composition chimique et pourcentage massique des différents éléments de l'acier XC48.

Rm (N/mm ²)	Re (N/mm ²)	A (%)
560/620	275/340	14/16

Tableau III.3 : Caractéristiques mécaniques de l'acier XC48.

3.3. Préparation des solutions

La solution corrosive est constituée d'une solution molaire d'HCl 1M préparée à partir d'une solution commerciale d'HCl (37%) en poids, en utilisant de l'eau distillée.

Les différentes solutions ont été préparées dans des béchers ou différentes concentration (100ppm, 200ppm, 300ppm, 400ppm, 500ppm, 600ppm) de EFS ont été préparées par dilution dans du HCl 1M.

3.4. Préparation de la surface des plaques

Avant chaque mesure, l'acier est mécaniquement poli sous eau au papier abrasif SiC de grade (80–400–600– 1000), pour éliminer les pellicules d'oxyde ainsi que les différents dépôts qui se forment sur la surface des plaques afin que celles-ci soient lisses planes et plus uniforme. Les plaques sont ensuite rincées à l'eau distillée et séchées.



Figure III.4 : Dispositif expérimental d'une polisseuse.

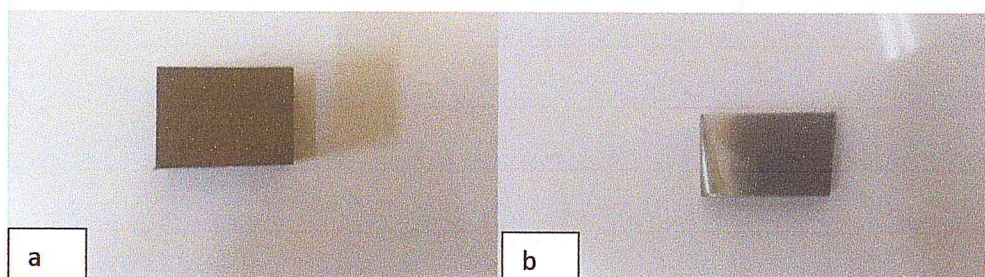


Figure III.5 : Pièce d'acier XC48 avant le polissage (a) et après (b).

3.5. Evaluation du pouvoir inhibiteur

L'efficacité inhibitrice a été déterminée en se basant sur la méthode de perte de masse (la gravimétrie). Des expériences ont été réalisées à différentes températures (20, 30, 40°C) afin d'évaluer l'effet de température sur le phénomène de corrosion et de confirmer la stabilité et l'efficacité de notre inhibiteur.

Méthode utilisée

Afin de déterminer l'efficacité d'inhibition de la corrosion acide sur l'acier par les différents produits obtenus dans la 1^{ère} étape, la gravimétrie a été employée. Son principe consiste à mesurer la masse ainsi que les dimensions du substrat métallique avant et après immersion dans le milieu agressif en présence et en absence de l'inhibiteur.

Les dimensions des échantillons des pièces d'acier utilisées sont mesurées à l'aide d'un pied capillaire. Les valeurs de ces dimensions sont de (2cm, 1.5cm, 0.5cm) pour chaque pièce.

Les pièces métalliques sont fixées avec des pinces en plastique puis introduites dans des béchers de 100ml contenant une solution de HCl 1M, sans et avec les extraits obtenus dans les différentes conditions opératoires. La valeur de l'efficacité inhibitrice est la moyenne des essais plus proches effectués dans les mêmes conditions.

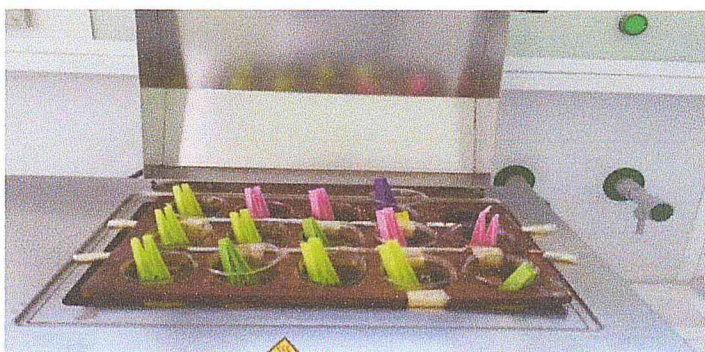


Figure III.6 : Dispositif expérimental de la gravimétrie.

La vitesse moyenne de la corrosion (V_{corr}) de l'acier en absence et en présence d'inhibiteur est déterminée par la formule suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{t.s} (g/cm^2.h)$$

L'efficacité inhibitrice E (%) du composé synthétisé est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$E (\%) = \frac{V_{0\ moy} - V_{corr\ moy}}{V_{0\ moy}} * 100$$

Dans laquelle $V_{0\ moy}$ et $V_{corr\ moy}$ représentent les vitesses moyennes de corrosion du matériau étudié respectivement en absence et en présence d'inhibiteur.

Chapitre IV :

Résultats et discussion

Chapitre IV : Résultats et discussion

1. Extraction de la matière végétale

1.1. Caractérisation des extraits des feuilles et des tiges de *S. Persica*

L'extrait obtenu à partir des feuilles, et des tiges de *S. Persica* après séchage, se présente sous forme d'un liquide assez visqueux, de couleur vert foncé et d'odeur intense.

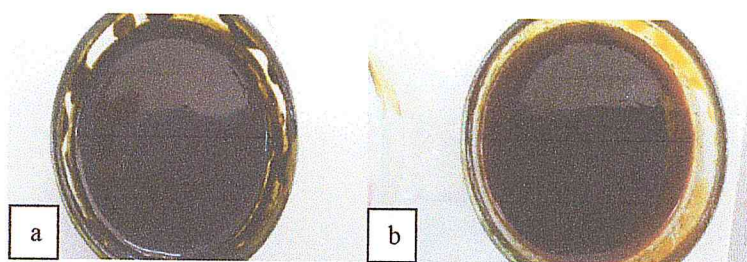


Figure IV.1 : EFS (a) et ETS (b).

1.2. Rendement des extraits de *S. Persica*

Les rendements moyens des extraits, qui sont calculés en fonction de la matière végétale sèche, et obtenus par Soxhlet sont de 20% pour EFS et 16% pour ETS.

Les rendements moyens des extraits obtenus par macération, sont 28.96% pour EFS et 23.65% pour ETS.

Les résultats obtenus, montrent que les rendements en extraits bruts sont variables selon l'espèce, et que le rendement le plus élevé est celui des EFS suivi des ETS.

1.3. Résultats des tests de screening phytochimique

Le screening phytochimique effectué sur les extraits de *S. Persica* a permis d'obtenir les résultats regroupés dans le Tableau IV.1.

Composés organiques		Extrait de <i>S. Persica</i>	
		Les feuilles	Les tiges
Les alcaloïdes	Test de Mayer	+++	+++
	Test de Wagner	+++	+++
Les composés phénoliques		++	++
Les flavonoïdes		+++	++
Les tanins		++	+
Les saponines		+++	+++
Les stéroïdes		++	+++

(-) : nulle (+) : faible (++) : moyenne riche (+++) : riche

Tableau IV.1 : Récapitulatif des résultats du screening phytochimique des EFS et ETS.

a) Alcaloïdes

Les figures suivantes, montrent l'existence des alcaloïdes par les deux réactifs de Mayer et Wagner, qui donne un couleur jaune clair et rouge respectivement.

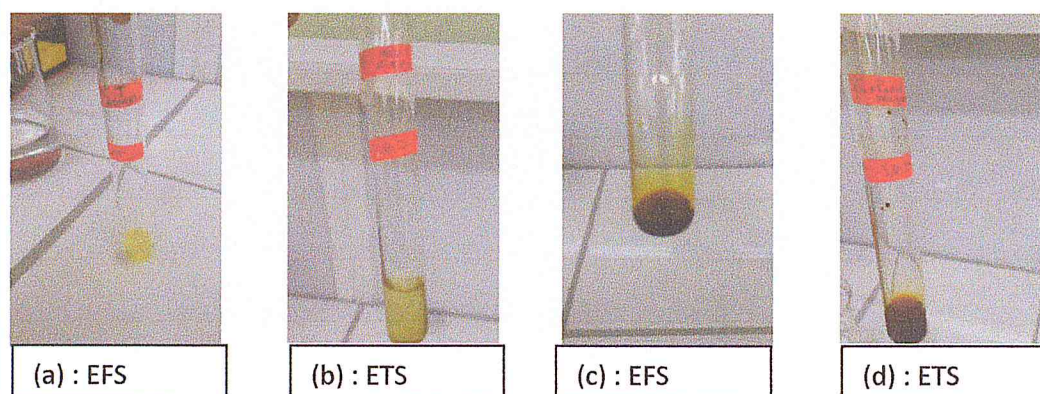


Figure IV.2 : Détection chimique des alcaloïdes par réactifs de Wagner (a, b) et de Mayer (c, d) sur les EFS et ETS

b) Composés phénoliques

Les deux figures, montrent l'existence des composés phénoliques, par l'apparition d'une couleur bleue issue de la réaction des EFS, et ETS avec le réactif de Folin-Ciocalteu.

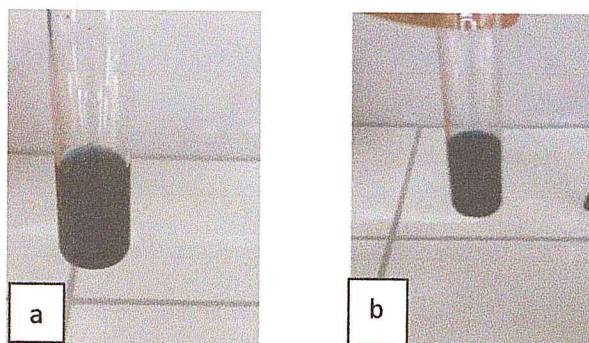


Figure IV.3 : EFS (a) et ETS (b) avec le réactif de Folin.

c) Flavonoïdes

La figure montre la présence des flavonoïdes dans les deux EFS et ETS par l'apparition d'une couleur vert foncé.

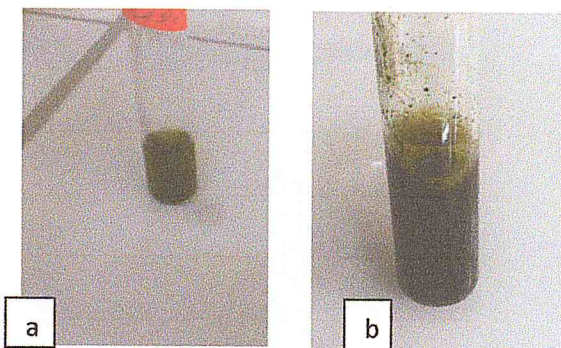


Figure IV.4 : EFS (a) et ETS (b) avec le Chlorure de fer.

d) Tanins

Les deux figures montrent la présence des tanins, par l'apparition d'une couleur vert marron ou bleu-noir avec le réactif de chlorure ferrique.

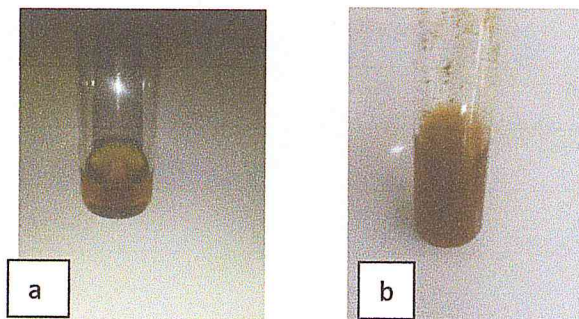


Figure IV.5 : Détection des tanins pour EFS (a) et ETS (b).

e) Saponines

La présence d'une mousse dans EFS et ETS montre la présence des saponines.

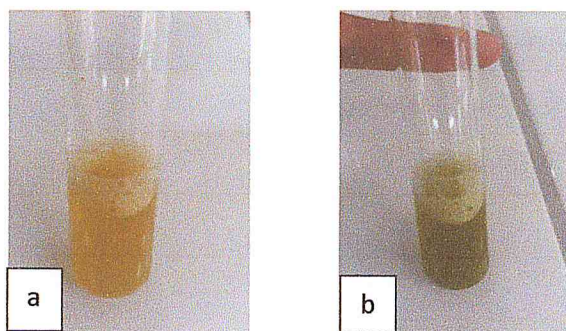


Figure IV.6 : Détection chimique des saponines pour EFS (a) et ETS (b).

f) Stéroïdes

Les deux figures montrent la présence des stéroïdes par la présence d'une couche rouge.

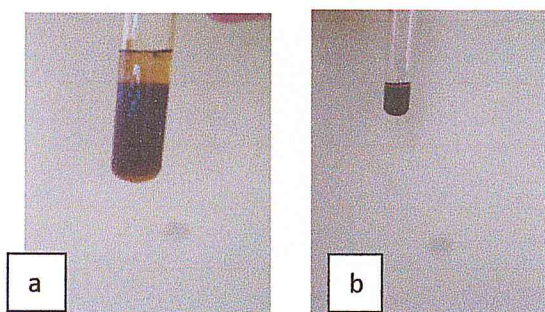


Figure IV.7 : Détection chimique des stéroïdes pour EFS (a) et ETS (b).

Les tests phytochimiques, dont la précision reste quand même limitée, ne nous renseignent pas sur la structure d'une molécule bien déterminée. Néanmoins, ils permettent de détecter la présence ou l'absence de telle ou telle famille chimique.

Le screening phytochimique de l'extrait de *S. Persica*, montre la présence et la richesse en quantités importantes, des substances organiques azotés et parfois oxygénés. Ces substances généralement sont hétérocycliques aromatiques.

1.4. Caractérisation des extraits obtenus

a) Caractérisation de l'extrait par UV-VIS

Les spectres UV -VIS d'EFS et ETS de *S.Persica* dans l'éthanol sont donnés dans les figures ci-dessous :

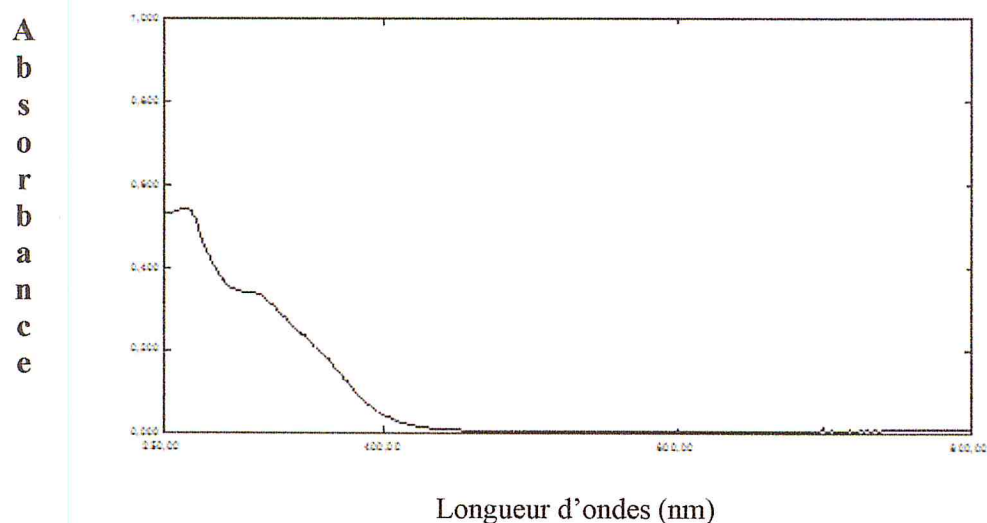


Figure IV.8 : Spectre UV.VIS d'ETS.

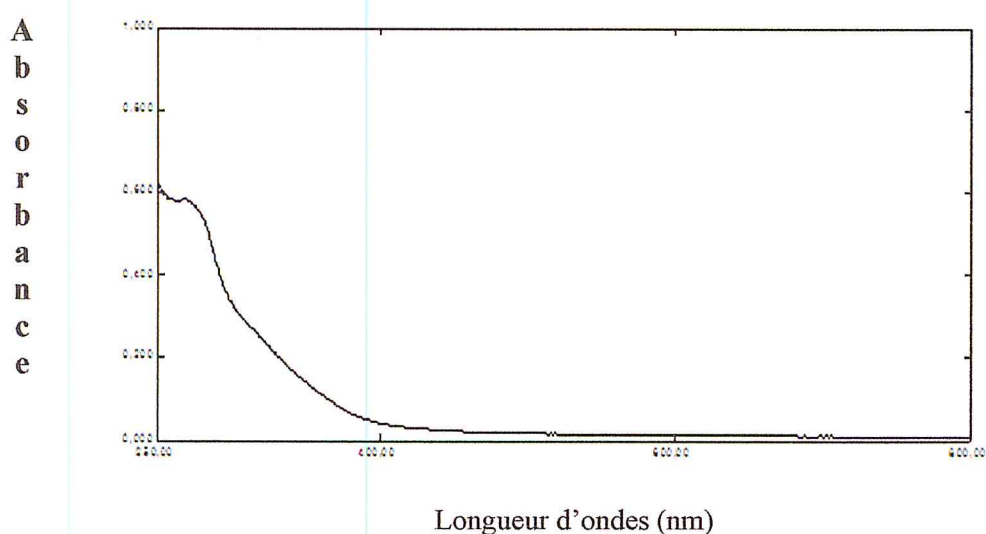


Figure IV.9 : Spectre UV.VIS d'EFS.

Les spectres UV.VIS d'ETS montrent, clairement la présence de trois bandes d'absorption, localisées respectivement à λ_{max} égale à 254, 265 et 320 nm, et de deux bandes d'absorption localisées respectivement à λ_{max} 263 et 268nm pour les feuilles.

Ces valeurs expriment la présence des groupements C=O, au sein des structures chimiques des composés de l'extrait, et par conséquent les excitations électroniques $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$.

b) Spectre FTIR de l'extrait de *S.Persica* :

Le spectre infrarouge d'ETS est représenté dans la figure ci-dessous :

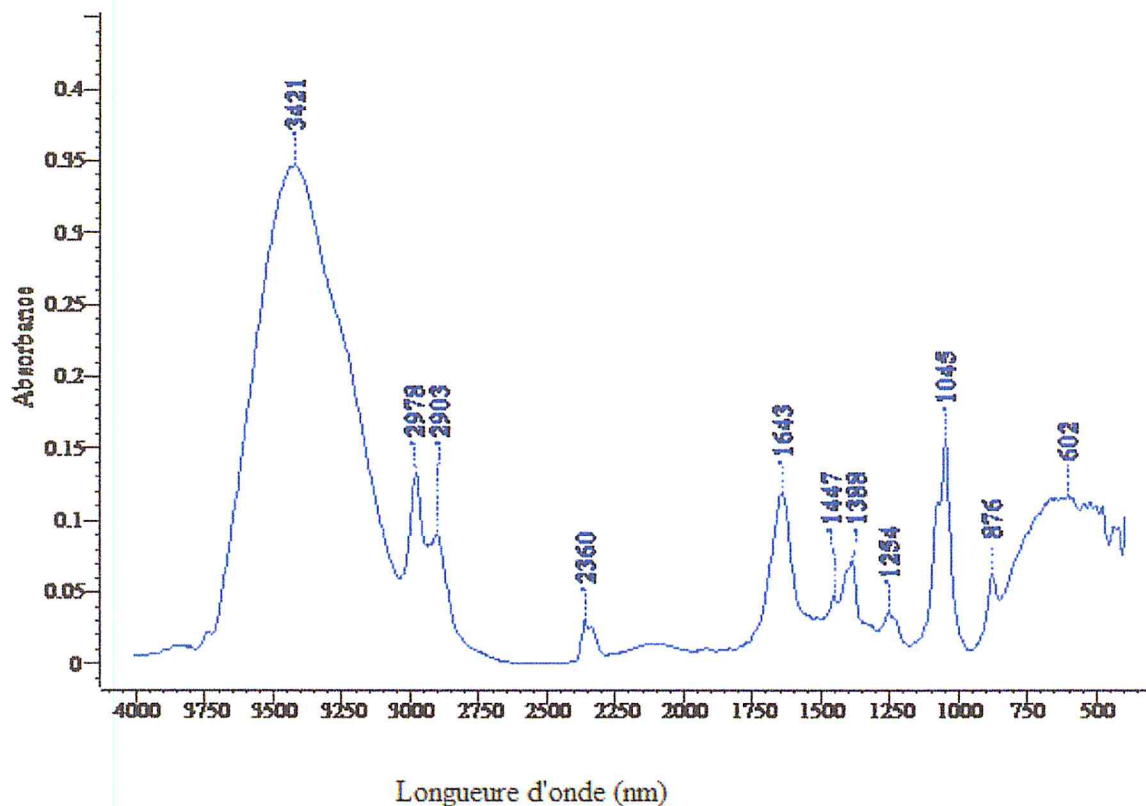


Figure IV.10 : Spectre FTIR d'ETS.

La présence d'une large bande située vers 3421cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation du groupement OH, suggère l'existence de multiples groupements fonctionnels contenant de l'oxygène (acide carboxylique/hydroxyle) [62]. Cette bande est chevauchée avec une autre bande, qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison NH d'une amine.

Le pic à 2978cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation de la liaison C-H aliphatique, indique la présence de groupements CH_2 et CH_3 , et celui enregistré à 1643 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation du groupement C=O. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés dans la littérature [63].

Les pics qui apparaissent vers $1447\text{-}1388\text{ cm}^{-1}$ traduisent les vibrations de déformation de la liaison C-H. Ils sont dus à la présence de groupements CH_2 et CH_3 [64]. Les signaux qui

apparaissent vers 1254 cm^{-1} et 1045 cm^{-1} sont quant à eux attribués à l'élongation des groupements C-O-C et C-O respectivement.

Le pic situé à 1100 cm^{-1} traduit la vibration d'élongation de la liaison C-N des amines aliphatiques. [62] et les pics dans l'intervalle $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ indiquent la présence de groupements C-C.

Le spectre FTIR indique l'existence de multiples groupements contenant principalement du carbone, de l'oxygène et de l'azote.

Le spectre infrarouge d'EFS est représenté dans la figure ci-dessous :

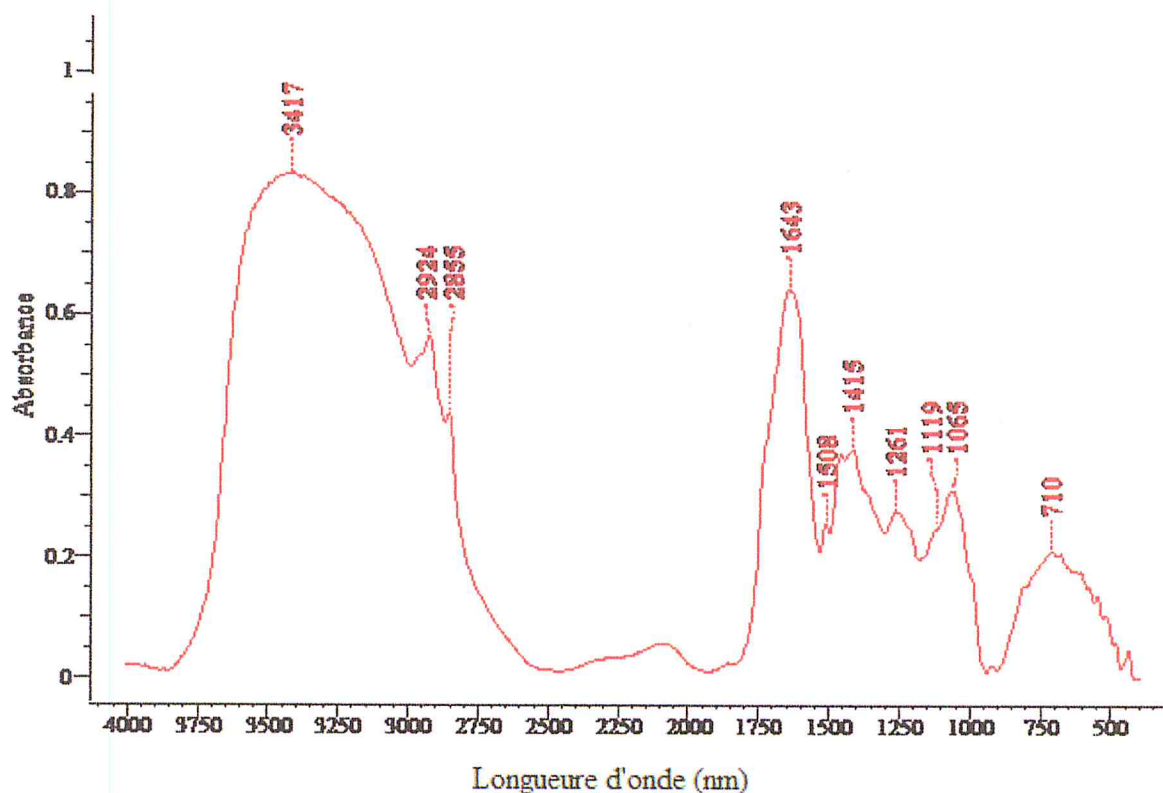


Figure IV.11 : Spectre FTIR d'EFS.

Nous pouvons constater qu'il existe une ressemblance, entre le spectre FTIR d'EFS et celui de l'ETS. En effet, la large bande située vers 3417 cm^{-1} résulte du chevauchement de deux bandes qui correspondent aux vibrations d'élongations de la liaison O-H et de la liaison N-H d'une amine [65].

Le pic à 2924 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation de la liaison C-H aliphatique indique la présence de groupements CH_2 et CH_3 [66].

Le pic enregistré à 1643 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation du groupement C=C.

Le pic qui apparaît vers 1415 cm^{-1} traduit les vibrations de déformation de la liaison C-H, dues à la présence de groupements CH_2 et CH_3 et les signaux qui apparaissent vers 1261 cm^{-1} et 1065 cm^{-1} sont attribués à l'élongation des groupements C-O-C et C-O respectivement.

Les pics dans la fourchette $800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux vibrations de valence de la liaison C-C, et indiquent la présence d'halogénures d'alkyle.

Le spectre FTIR d'EFS indique lui aussi l'existence de multiples groupements contenant du carbone, l'oxygène et de l'azote. Ces observations concordent avec les résultats des études publiées dans la littérature [67].

2. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide (HCl 1M) par EFS et ETS

2.1. Variation de l'efficacité inhibitrice d'EFS contre la corrosion de l'acier

Le tableau IV.2, regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}) de notre matériau, son efficacité inhibitrice E (%) et son taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations en EFS, déterminés par la gravimétrie pour une durée d'immersion de 6 heures, à 20 C° .

La vitesse e la corrosion, l'efficacité inhibitrice E(%) et la taux de recouvrement (θ) sont calculés par :

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

$$E (\%) = \frac{V_0 \text{ moy} - V_{corr \text{ moy}}}{V_0 \text{ moy}} * 100$$

$$\theta = \frac{E (\%)}{100}$$

[C] ppm	Δm (g)	S (cm^2)	$V_{corr moy}(mg/cm^2 h)$	$E_{moy}(\%)$	θ
0	0.0188	9.45	0.398	/	
100	0.00675	9.17	0.147	63.1	0.631
200	0.00465	8.54	0.108	72.6	0.726
300	0.00415	8.54	0.0972	75.6	0.756
400	0.00265	7.39	0.0716	82.0	0.820
500	0.00155	7.24	0.0427	89.2	0.892
600	0.00130	10.1	0.0258	93.5	0.935

Tableau IV.2 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en EFS.

La variation de l'efficacité inhibitrice d'EFS en fonction de la concentration en milieu HCl (1M) est illustrée sur la figure IV.12

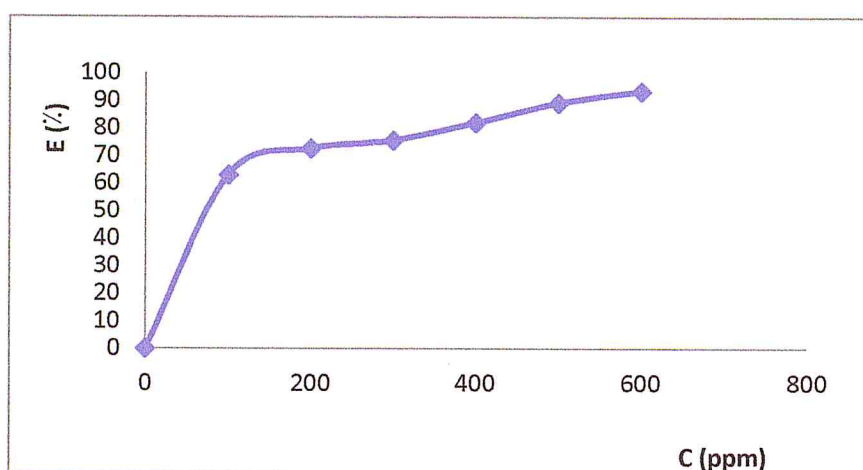


Figure IV.12 : Variation de l'efficacité inhibitrice E (%) en fonction de la concentration pour EFS.

L'examen de la courbe, nous permet de noter que l'efficacité augmente avec l'augmentation de la concentration, et atteint une valeur maximale de 600 ppm d'EFS.

2.2. Isothermes d'adsorption

Afin de déterminer le type de l'isotherme correspondant à l'adsorption de EFS, le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par la gravimétrie, selon le rapport $E (\%) / 100$. Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus représentative, deux types d'isothermes ont été testés à savoir

: Langmuir, Temkin.

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) sont représentées graphiquement selon l'isotherme convenable. Selon l'isotherme de Langmuir, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par l'équation suivante [68] : $\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}$

Et selon l'isotherme de Temkin, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par l'équation suivante : $\theta = \frac{\ln K}{-2a} + \frac{1}{-2a} \ln C_{inh}$

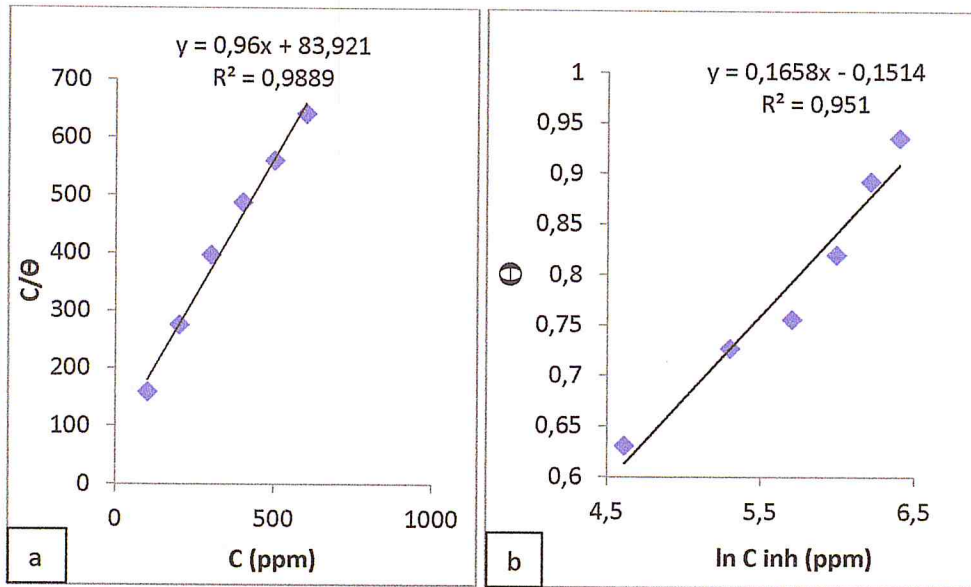


Figure IV.13 : Isotherme d'adsorption de Langmuir(a) et Temkin(b) de l'acier dans HCl 1M, en présence d'EFS à 293 K, après 6 h d'immersion.

Le coefficient de corrélation (R^2) a été utilisé pour choisir convenablement notre modèle, on constate que les coefficients de corrélation linéaire sont proche de 1.

La courbe C/θ en fonction de la concentration en inhibiteur (C_{inh}) à 20°C est linéaire et le coefficient de corrélation (R^2) est proche de 1 (figure IV.13), cela montre que l'adsorption de ce inhibiteur sur la surface de l'acier XC48 obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

A cet effet, nous pouvons dire que l'adsorption d'EFS sur la surface de l'acier est monocouche, limitant forcément l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat.

Les valeurs de K (la constante d'équilibre du processus d'adsorption) peuvent être déterminées à partir de la figure IV.13, en tenant compte des considérations relatives à l'isotherme de Langmuir [69].

2.3. Paramètres thermodynamiques

La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) par l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -RT \ln (55,5 K)$$

L'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -RT \ln (999 K)$$

La valeur 999 est la concentration de l'eau en solution (g.L^{-1}), et la variation de l'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) en fonction de la température (Figure IV.14) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ($\Delta H^\circ_{\text{ads}}$) et l'entropie standard d'adsorption ($\Delta S^\circ_{\text{ads}}$) par l'équation de Gibbs :

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = \Delta H^\circ_{\text{ads}} - T\Delta S^\circ_{\text{ads}}$$

La valeur de l'enthalpie libre d'adsorption calculée de l'extrait de FSPest rassemblée dans le tableau IV.3.

Coefficient de corrélation R^2	K (l/g)	$-\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (Kj/mol)
0.988	1.0416	16.92

Tableau IV.3 : Paramètre thermodynamique de l'adsorption d'EFS à 20c°.

La valeur négative de $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée à la surface métallique. Généralement, les valeurs absolues de $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$, 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 ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (adsorption chimique) [68].

La valeur absolue de $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ calculée est inférieure à 20 kJ/ mol, ce qui indique que l'adsorption d'EFS sur la surface de l'acier est de type physique.

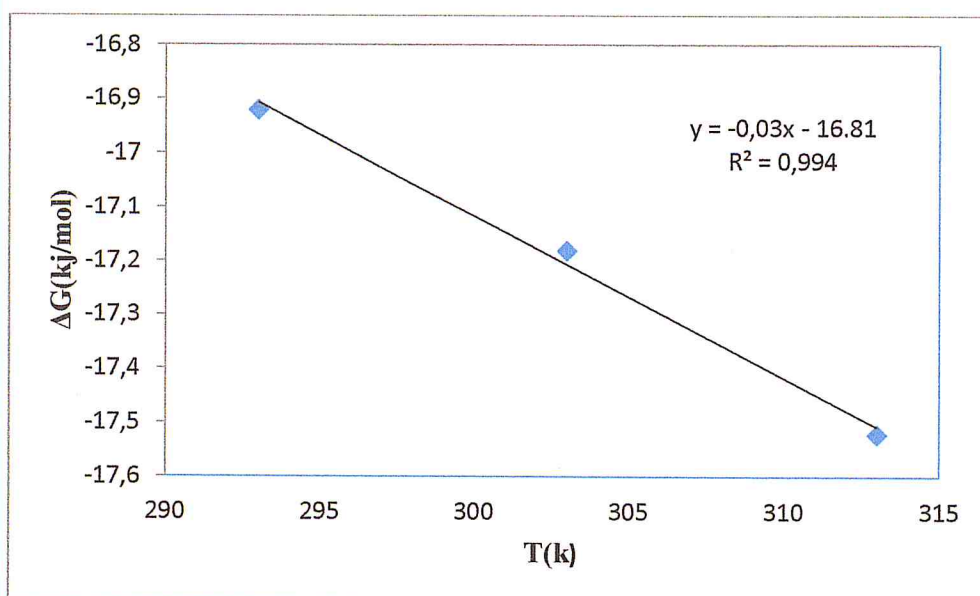


Figure IV.14: Variation de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température.

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur EFS à différentes températures sont rassemblés dans le tableau IV.4.

Température (°K)	K (L/g)	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ (J/mol.K)
293	1.0416	-16.92	-16.81	-30
303	0.9183	-17.18		
313	0.8439	-17.52		

Tableau IV.4 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur EFS à différentes températures.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} > 0$) est attribué à la chimisorption, un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 0$) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la chimisorption [69]. Dans notre cas la valeur déterminée par extrapolation de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ est négative, indiquant que l'inhibiteur EFS est physisorbé sur la surface métallique. La valeur de $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ en présence d'EFS est également négative traduisant une diminution du désordre à l'interface métal-solution pendant l'adsorption de l'EFS sur l'acier.

2.4. Effet de la température

L'étude de l'influence de la température sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier par l'EFS a été effectuée par la gravimétrie. Cette étude permet la détermination de l'énergie d'activation E_a du processus de corrosion et par conséquent, nous renseigne sur le mécanisme d'inhibition. Pour calculer les énergies d'activation, les mesures gravimétriques ont été effectuées dans une gamme de températures comprise entre 293 et 313K. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.5.

Température (°K)	Concentration (g/L)	Vitesse de Corrosion ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	Efficacité Inhibitrice (E%)	Taux de recouvrement (θ)
293	Blanc	0.398	/	
	0.1	0.147	63.1	0.630
	0.2	0.108	72.6	0.726
	0.3	0.0972	75.6	0.756
	0.4	0.00716	82.0	0.820
	0.5	0.00427	89.2	0.892
	0.6	0.00258	93.5	0.935
303	Blanc	0.678	/	
	0.1	0.472	35.7	0.357
	0.2	0.234	65.5	0.655
	0.3	0.227	66.4	0.664
	0.4	0.224	66.9	0.669
	0.5	0.193	71.5	0.715
	0.6	0.154	77.2	0.772

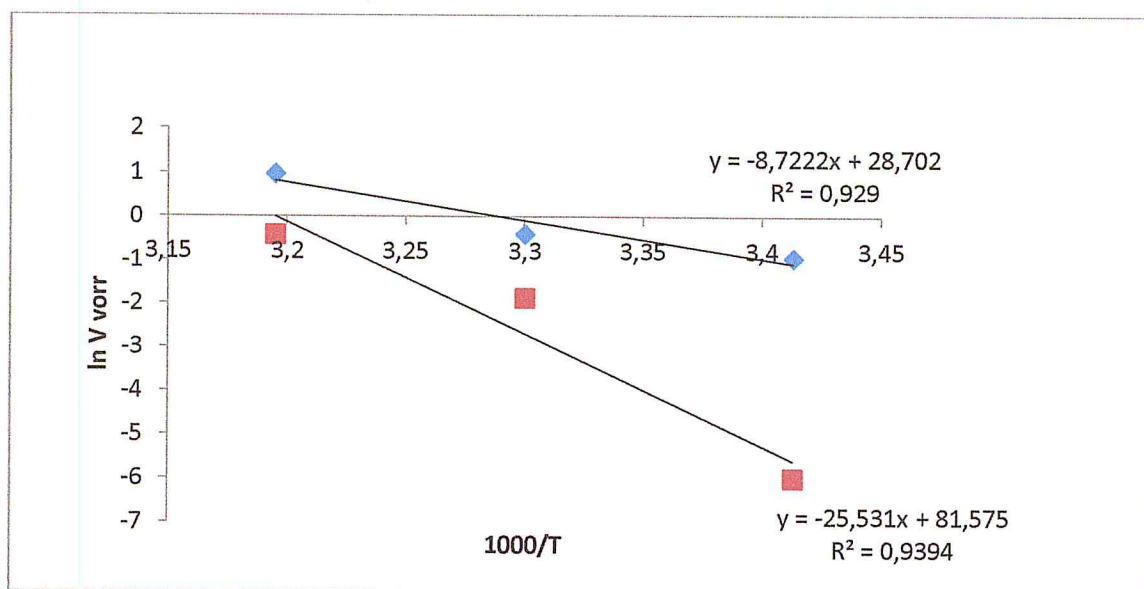


Figure IV.15 : Droites d'Arrhenius de l'acier en milieu HCl 1M : (■) Blanc; (◆) EFS.

Les courbes obtenues qui se présentent sous forme de droites, obéissent à la relation d'Arrhenius. Les énergies d'activation sont déterminées à partir de ces droites d'Arrhenius en absence et en présence de l'inhibiteur EFS. Les valeurs $E_a = 72.46$ kJ/mol et $E_a = 212.16$ kJ/mol ont été obtenues sans et avec inhibiteur respectivement.

Les valeurs d' E_a augmentent en présence de l'inhibiteur EFS, suggérant que la barrière d'énergie de la réaction de corrosion augmente. Cela signifie que la dissolution sera davantage bloquée sur les sites de la surface métallique, et cette augmentation est généralement liée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier, et que le processus d'adsorption est géré par un mécanisme physique (électrostatique) entre les groupements sulfonates et la surface du métal.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M par l'extrait issu de *S.Persica* et des propriétés d'un nouvel inhibiteur de corrosion dit inhibiteur vert (extrait brut), non toxique et biodégradable.

Les résultats obtenus lors de l'étude phytochimique montrent la présence de plusieurs substances biologiques actives, les composés chimiques les plus abondants dans la poudre des feuilles et des tiges de *S.Persica* sont les suivants : alcaloïdes, flavonoïdes, tanins, stéroïdes et saponines. La présence de ces composés nous a permis de se pencher sur l'utilisation de l'extrait pour la protection de l'acier contre la corrosion.

L'évaluation du pouvoir inhibiteur d'EFS sur l'acier XC48 en milieu HCl 1M a été étudiée. Pour ce faire, l'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur ont été étudiées par la méthode de gravimétrie.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 600 ppm, avec un pourcentage de 93 %.

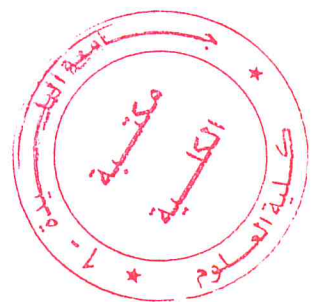
Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 293-313 K. Ils ont montré que l'augmentation de la température induit une diminution de l'activité inhibitrice notamment pour l'extrait de *S.Persica*, pour lequel la température de 313 K semble être critique. En effet pour une concentration de 600 ppm, le pouvoir protecteur est de 93% à 20 C° alors qu'il n'est plus que de 75% à 313 K. De plus, le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin) a montré que l'adsorption d'extrait de *S.Persica* obéit à l'isotherme de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est monomoléculaire et que les interactions entre particules absorbées sont négligeables.

L'étude des paramètres thermodynamiques (ΔS , ΔG , ΔH) montre que l'inhibiteur EFS est physisorbé sur la surface métallique.

Enfin, nous souhaiterons que cette étude puisse contribuer d'une manière ou d'une autre à la valorisation des produits naturels en tant qu'inhibiteurs verts présentant un intérêt économique important comparés aux inhibiteurs organiques synthétisés toxiques et très coûteux. En effet, l'utilisation de ces extraits naturels permettrait de pallier aux problèmes rencontrés par les moyens de protection classique utilisée dans l'industrie.

Cependant, on suggère d'entreprendre des travaux de recherche supplémentaires sur le sujet, en mettant en œuvre des méthodes électrochimiques plus approfondies et plus développées.

Liste des références



Référence

- [1] :BenmessaoudLeft. D,Zertoubi.M.,Irhz. A, Azzi .M, Huiles et Extraits des plantes ; comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. (2013), J. Mater. Environ. Sci. 4 (6) 855-866.
- [2] : Heitz. E,proc.EuropeanSymposiumoncorrosion inhibitors.(1975),Ann;univ.Ferrara;Italy;N.S;Sez.V;Suppl.6113
- [3] :Vracar.L. M. ; Drazic.D. M, Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organique molecule on ironelectrode in sulfuricacid. (2002). *Corros. Sci.*, 44 (1669).
- [4] :Bilgic.S,cahskan. N,appl. Surf (1999) ; Sci.,152,107.
- [5] :khalid. A, Effet d'un extrait de *salvadora persica* (Miswak) et du gluconate de chlorhexidine sur la dentine humaine. (2002), Journal of contemp dent pract, Vol : 3 (3), pp :27-35.
- [6] :Ozanda. P. Flore et végétation du Sahara. (1983),2eme éd CNRC, Paris p 106.
- [7] :Abdellahi O.M., Les plantes médicinales les zones arides en Mauritanie. Séminaire international ECODEV 2001 durable en zones arides et semi-arides. (2001) p112-125.
- [8] : Renie.M.,Etudes sur la flore et la végétation du Sahara central. N°3 Mission du Hoggar II. (1933), Vol. 1 ; p 149.
- [9] :Ghédira. K, P.Goetz,Bois d'arak (bâton d'arak) *Salvadora persica* L. (Salvadoraceae).(2017) ; 15 :80-84.
- [10] : The Wealth of India, a dictionary of Indianrawmaterial and industrial product.1972, New Delhi Publication and Information Directorat CSIR. Anonymous.Vol9.
- [11] :Bruneton.J,Pharmacognosie-photochimie-plante-medicinals. (1999), 3emeéd, Technique et documentation Lavoisier. Paris : 310-800
- [12] : GROUBERT. A, Technique d'extraction végétale. (1984) Montpellier pharmacie.
- [13] :Luque-Garcia, J. L. ; M. D., Luque de Castro (2004). Ultrasound-assisted Soxhlet extraction : An expeditive approach for solidsample treatment-Application to the extraction of total fat fromoleaginous seeds. Journal of Chromatography A 1034. (2004), p 237-242.

- [14] : **Aumeeruddy MZ, Zengin G, Mahomoodally.**, A review of the traditional and modern uses of *Salvadora persica* L. (Miswak) : Toothbrush tree of Prophet Muhammad. (2017), Dec 2 ; 213 : 409-444.
- [15] : **Hilal, Ahmad, Nizar, Ahamed, John, Mohamad Dar, Umargani, Jammal Mohammad**, Ethno botany, pharmacology and chemistry of *Salvadora persica* L. A Review. (2012), Research in plant biology, 2(1) p 22-31.
- [16] : **She.H, Nasser AL-Yemeni. M, Leonard Wijaya**, potentiel ethnobotanique et antibactérien de *Salvadora persica* L : Une plante médicinale bien connue dans le système de médecine arabe et unani. (2012), J Med plant Res 5:1224-1229.
- [17] : **Al-Sabawi AK, Al-Cheikh-Abdal AKK, Taha MY J**, L'activité antimicrobienne de la solution de *Salvadora persica* (Miswak-Siwak) comme irrigant du canal radiculaire (Une étude comparative). (2007), Univ Sharjah J Pur Appl Sci 4 : 69-91.
- [18] : **Chelli-Chentouf N, Tir Touil Meddah A, Mullié C, Aoues A, Meddah B**, Activité antimicrobienne in vitro et in vivo des extraits algériens de Hoggar *Salvadora persica*. contre les souche microbiennes de la cavité buccale des enfants. (2012), J Ethnopharmacol 144: 57-66.
- [19] : **Saleh A .Mohamed. Jalaluddin A Khan** Feb 21. antioxidant capacity of chewing stick miswak *Salvadora persica*. (2013).
- [20] : **CICILEJ. -C**, Distillation. Absorption Etude pratique. (2002), Technique de l'ingénieur J 2610 pp 1-20.
- [21] : **Bernard Normand**, prévention et lutte contre la corrosion. Page 714.
- [22] : **Daufin. G, Talbotn. J**, Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. (1971), INRA Editions, 51 (507).
- [23] : **Payan.S, Comportement** à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France (2001).
- [24] : **E. S. Ivanov**, Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media. (1986), Metallurgy, Moscow, (Russia).

- [25] : **Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov.**, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. (2003), Corros. Sci. 4533.
- [26] : **SAADOUNE. SOUHILA.**, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction. Mémoire de magister, (2010).
- [27] : **HAMANI HANANE**, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff. Thèse de doctorat, Université FERHAT ABBAS SETIF. (2015).
- [28] : **Dieter Landolt**, 12 corrosion et chimie de surface des métaux. Page 2.
- [29] : **M'HIRI Nouha**, Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange « Maltaise demi sanguine » et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone ». Thèse de doctorat, (2016).
- [30] : **Schaschl.E.**, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In : Ed By C.C. Nahan (1973), NACE, Houston p.28.
- [31] : **Tsuji.N, Nozawa.K**, (2000), Corros. Sci, 42, 1523.
- [32] : **Hazwan Hussin .M, Jain Kassim.M, Razali.N.N., Dahon.N.H., Nasshorudin. D**, The effect of *Tinosporacrispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution. (2016), Arabian journal of chemistry 9, S616-S624.
- [33] : **Sylvain AUDISIO ; Gérard Béranger**, anticorrosion et durabilité, page 634.
- [34] : **Carole L. Vignola** ; SCIENCE ET TECHNOLOGIE DU LAIT. Page 64.
- [35] : **Sylvain Audision ; Gérard Béranger**, anticorrosion et durabilité. 634
- [36] : **Ninčević Grassino. A**, Plant extracts as a natural corrosion inhibitor of metals and its alloys used in food preserving industry. University of Zagreb, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Croatia.
- [37] : **Amitha.B.E, Rani, Bharathi Bai J. Basu**, Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. (2012), International Journal of Corrosion, Article ID 380217.

- [38] : Evrim Baran, Ahmet Cakir, BirgulYazici, inhibitory effect of *Gentiana olivieri* extracts on the corrosion of mild steel in 0.5M HCL : Electrochemical and phytochemical evaluation. (2016), Arabian Journal of Chemistry, p1-17.
- [39] : Hazwan Hussin.M, Jain Kassim.M., Razali.N.N, Dahon.N.H., Nasshorudin.D, The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution. (2016), Arabian journal of chemistry, p 616-624.
- [40] : Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O., J Appl Electrochem, 40 (2010) 1977–1984.
- [41] : Muthukrishnan.P, Prakash.P, Jeyaprabha.B, Shankar.K., stigmasterol extracted from *Ficus hispida* leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1M HCL solution. (2015), Arabian Journal of Chemistry p 1-12.
- [42] : Satapathy .A.K. ,G. Gunasekaran ,S.C. Sahoo, Inhibition de la corrosion par l' extrait de plante *Justicia gendarussa* dans une solution d'acide chlorhydrique (2009). science de la corrosion, 51 (12) , p2848-2856.
- [43] : Saratha. R., Priya S.V., Thilagavathy. P., 2009. Investigation of *Citrus aurantiifolia* Leaves Extract as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCL. Journal of Chemistry. 6(3), 785-795
- [44] : Karim H. Hassan, Aness A. Khadom, Noor H. Kurshed, *Citrus aurantium* leaves extracts as a sustainable corrosion inhibitor of mild steel in sulfuric acid. (2016) Volume 22, p 1-5.
- [45] : Chaieb, E, Bouyanzer, A. Hammouti, B., Berrabah, M., 2009. Limonene as Green Inhibitor for Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solutions. (2009) Acta Physico Chimica Sinica. 25 (7), p 1254-1258.
- [46] : Lahhit, N, Bouyanzer, A, Desjobert, J.-M., Hammouti, B., Salghi, R., Costa, J, Jama, C, Bentiss, F, Majidi, L, Portugaliae Electrochimica Acta, 29(2011) p127-138.
- [47] : Bouyanzer, A, Hammouti, B, Majidi, L., Materials Letters, 60 (2006) p2840-2843.
- [48] : Bouyanzer, A., Hammouti, B., Pigment & Resin Technology, 33 (2004) 287–292.
- [49] : Saxena, A, Sharma, A, Saxena, D, Jain, P, E-Journal of Chemistry, 9 (2012) p2044-2051.

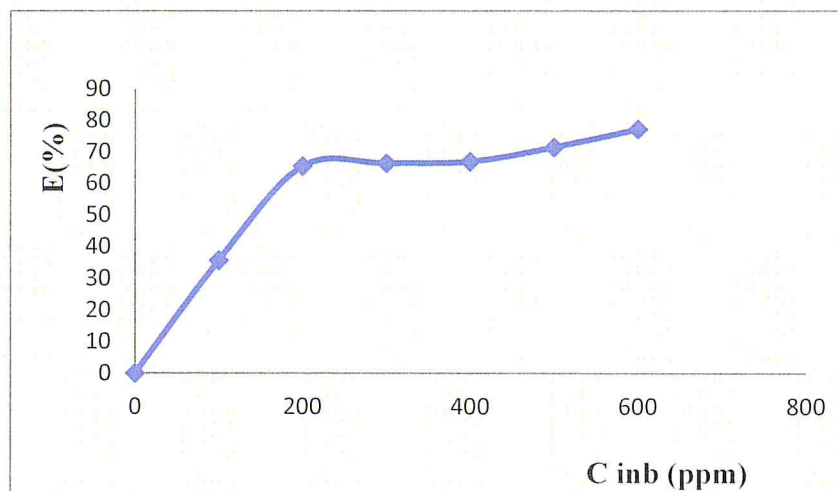
- [50] : **Lahhit, N, Bouyanzer, A, Desjobert, J.-M, Hammouti, B, Salghi, R, Costa, J, Jama, C, Fennel (*Foeniculum Vulgare*)** Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution. (2011), Portugal *Electrochimica Acta*, 29(2), p127-138.
- [51] : **K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentuss,** *Artemisia Mesatlantica* essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution : Electrochemical and XPS investigations. (2015), *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, volume 29, p146-155.
- [52] : **Donatien,** Enquête ethnobotanique de six plantes médicinales maliennes-extraction, identification d'alcaloïdes-caractérisation, quantification de polyphénols : Etude de leur activité anti oxydante. Thèse de doctorat, Université de Bamako, (2009), pp 145.
- [53] : **William ; B. J.** The original of the Soxhlet extractor. (2007), *Journal of Chemical Education* ; Volume 84 ; n°12 ; Canada pp191.
- [54] : **Edoga. HO, Okwu .DE, mbaebie. BO.** Phytochemical constituents of some Nigerian medicinal plants. 2005, *Afr.J. Biotechnol.* 4(7) :685-688.
- [55] : **SARNI-MANCHADO P, VERONIQUE C.,** Les polyphénols en agroalimentaires. Collection sciences et techniques agroalimentaires. (2006), Edition TEC et DOC, Paris (France) : 398.
- [56] : **BOUAKAZ. I,** Etude phytochimique de la plante *Genista Microcephala*. Thèse de magister, Université de Batna, (2006).
- [57] : **HAVSTEEN, B.H,** The biochemistry and medical significance of the flavonoids. *Pharmacol.* (2002), *Therapeut* 96, 67– 202.
- [58] : **MEDIC SANIC M, JASPRICA I, SMOLCIC BUBALO A, ET MORNAR A;** Optimization of chromatographic conditions in thin layer chromatography of flavonoids and phenolic acids. (2004), *Croatia Chemical Acta* 361-366.
- [59] : **FIORUCCI S,** Activités biologiques de composés de la famille de flavonoïdes : approches par des méthodes de chimie quantique et de dynamique moléculaire. Thèse de doctorat, Nice, (2008), p 211.

- [60] :PARIS.M., HURABIELLE ; Abrégé de matière médicale. (1981), Pharmacognosie. Tome 1, EdMasson,Paris,pp : 102-103-104-107.
- [61] :BOUHADJERA. K, Contribution à l'étude chimique et biologique deux plant médicinales *Oudneya africana* R.Br. et *Aristida pungens* L. Thèse Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid. 149 p.
- [62] :Karumi. Y, Onyeyili.P.A., Ogugbuaja.V.O., Identification of active principles of *M. basamina* (Balsam apple) Leaf Extract. (20014), Journal of Medical Sciences ,4 :179-182 ;(2004).
- [63] : ATTOU. A, Contribution à l'étude phytochimique et activités biologiques des extraits de la plante *Rutachalepensis* (Fidjel) de la région d'Ain T'émouchent ,Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen ,P119.
- [64] :Mujeeb Khan, Ghadeer H. Albalawi, Mohammed Rafi Shaik, Merajuddin Khan, Syed Farooq Adil, Miswak mediated green synthesized palladium nanoparticles as effective catalysts for the Suzuki coupling reactions in aqueous media. Journal of Saudi Chemical Society (2016).
- [65] :Elhossein A. Moawed, Abdullah B. Abulkibas, Selective separation of Light green and Safranin O from aqueous solution using *Salvadora persica* (Miswak) powder as a new bio sorbent. (2016), Journal of Saudi Chemical Society 20, S178–S185.
- [51] :Liang.G.Y, Marchessault .R.H.J,(1960), Polym. Sci. 43.
- [66] :Kamran Tahir, Baoshan Li a, Shafiullah Khan, Sadia Nazir, Zia Ul Haq Khan, Arif Ullah Khan, Rafiq Ul Islam, Enhanced chemocatalytic reduction of aromatic nitro compounds by biosynthesized gold nanoparticles. (2015), Journal of Alloys and Compounds 651 322-327.
- [67] :Moawed. E.A, Effect of heating processes on *Salvadora persica* (Miswak) and its application for removal and determination of aniline blue from wastewater. (2013) Journal of Taibah University for Science 7, pp 26–34.
- [68] : Fatma Salem Bahabri; Application of spectroscopic techniques for the identification of organic and inorganic constituents of *salvadora persica* from Saudi Arabia. (2000), Physica A 276 346-351.

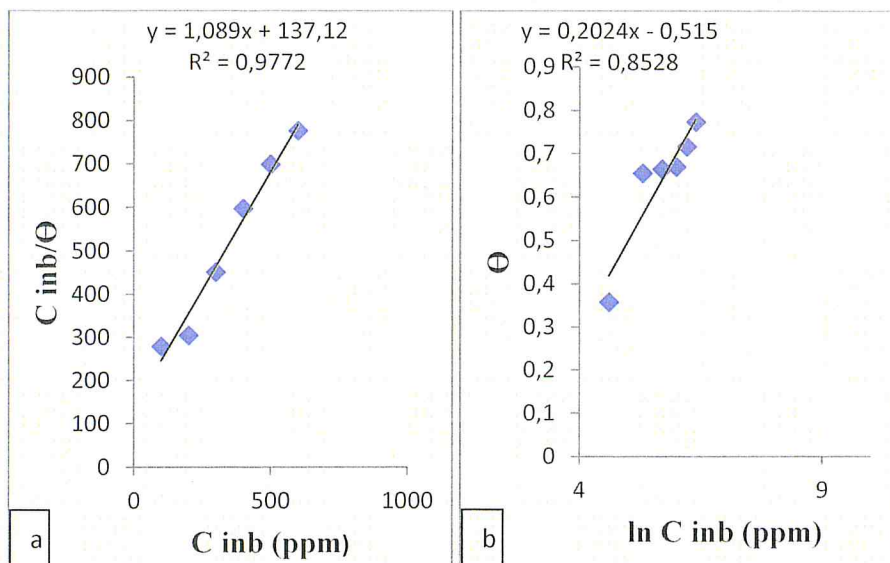
[69] : **Fuch. R, Godes. V, Dolecek. A**, effect of sodium dodecylsulfate on the corrosion of copper in sulphuric acid media .(2004), colloids. A 244, p 73-76.

[70] : **Durnie. W, Maroc. R.D, A. Jefferson, B. Kinsella.(1999)**, J. Electrochem. Soc, 146, 1751

Annex



Variation de l'efficacité inhibitrice E (%) en fonction de la concentration pour EFS à 30c°.



Isotherme d'adsorption de Langmuir (a) et Temkin (b) de l'acier ans HCl 1M, en présence d'EFS à 303 K, après 6 h d'immersion.

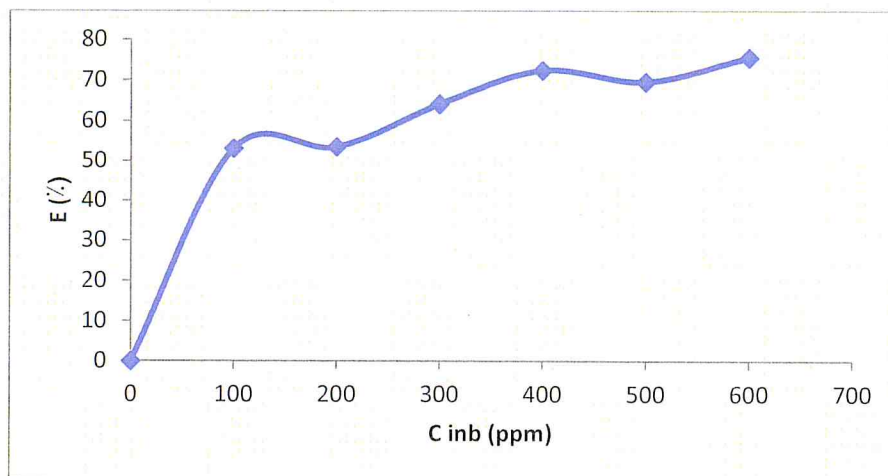
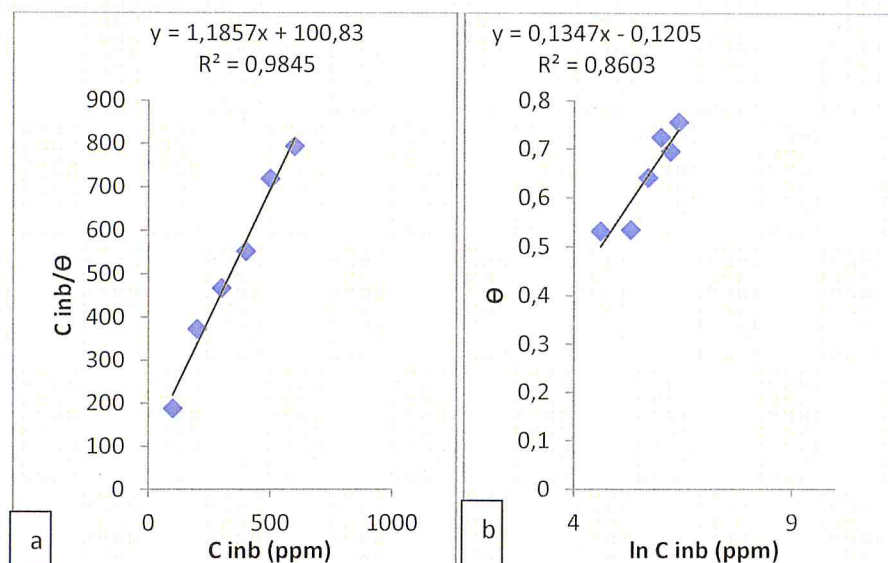


Figure 25 : Variation de l'efficacité inhibitrice E (%) en fonction de la concentration pour l'extrait FSP à 40c°



Isotherme d'adsorption de Langmuir (a) et Temkin (b) de l'acier ans HCl 1M, en présence de EFS à 313 K, après 6 h d'immersion.

