

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

Université de SAAD DAHLAB Blida 1

Faculté des Sciences

Département de chimie



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de Master en chimie

Option : Chimie des produits naturels

Thème

**Etude phytochimique et évaluation de l'action
anticorrosion des extraits d'une plante de la famille
Asteraceae**

Présenté par

IDJALLIDINE Kamar el Zamane

GRABA Lyliya

Soutenue le : 08/07/2024 devant le jury compose de :

Mr. A. ABDALLAH ELHADJ

Professeur

Président

Mr. Z.L. CHINI

MAA

Examinateur

Mr. A. MEZRAG

MCB

Promoteur

Année universitaire 2023/2024

Remerciement

Tout d'abord, nous remercions « Allah » le tout puissant de nous avoir donné la santé, la patience, la force et le courage afin de pouvoir accomplir ce modeste travail. Merci de nous avoir éclairé le chemin de la réussite.

*Nous tenons à exprimer notre gratitude la plus profonde et nos remerciements à notre encadreur, **Mr. MEZRAG Abderrahmane**. Ses précieux conseils, ses remarques judicieuses et encourageantes et son soutien indéfectible tout au long de ce mémoire.*

*Nous exprimons nos profonds remerciements à **Mr. BENYAMINA Adlane**, pour sa patience, ses conseils, sa grande disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour le temps qu'il a bien voulu nous consacrer.*

Nous tenons aussi à remercier l'ensemble de nos enseignants qui nous ont transmis leur savoir et leur expérience durant tout notre cursus.

Un grand merci à mes camarades de promotion pour leur soutien moral et leurs encouragements.

Enfin, Merci encore à tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin, dans l'élaboration de ce modeste travail.

Merci à tous.

Dédicace

Ce modeste travail est dédié avec un grand amour,

*A mes chère parent, **papa et maman** qui avez été ma source inépuisable d'amour, de soutien et d'inspiration. Vos sacrifices, vos encouragements et votre foi inébranlable en moi m'ont permis de réaliser ce projet. Aucune dédicace ne serait exprimée mon respect et mon amour éternel. Grâce à vous que j'ai pu surmonter les obstacles et atteindre mes objectifs.*

*A ma chère sœur **CHAHIRA** et mon cher frère **ARSLAN BACHIR** pour tout le soutien, l'amour et leur présence dans ma vie*

*A mes chères âme sœur **HOUNAIDA** et **ISNAD** pour tout leur amour, leur soutien moral et le courage qu'elles m'ont donné.*

*A mes collègues, **HOUDA, LYNA, SARAH** et **MARWA** pour tous les moments inoubliables qu'on a passés ensemble*

*A ma binôme **KAMAR**, pour tous les bons moments qu'on a passés ensemble, pour les efforts qui nous ont permis de réaliser ce travail*

*A toutes ma famille et mes chères cousines **NESRINE** et **NOURA***

Lylia

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse,
qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère "**Fatiha**",
À mon père "**Aissa**", école de mon enfance. Que Dieu vous garde et vous
protège.*

*À mon mari **Abdallah**, pour sa patience, son soutien indéfectible et son amour
qui ont été un précieux réconfort.*

*À mon fils **Abdelhek**, pour être une source constante de joie et d'inspiration
dans ma vie.*

*À ma belle-mère, **Khadoudja**, pour tes précieux conseils, ton soutien et ta
bienveillance.*

*À ma sœur **Samira**, mon frère **Bilal**, mes neveux et nièces, merci pour votre
soutien et votre amour indéfectible.*

*À ma binôme **Lylia**, pour tous les bons moments passés ensemble et les efforts
qui nous ont permis de réaliser ce travail.*

À toute ma famille

*À toute la promotion "**Master 2**" **Chimie de Produit Naturel 2024***

À tous ceux qui me sont chers,

À tous ceux qui m'aiment.

Kamar-Elzamane

ملخص

تمثل حماية البيئة تحدياً يواجه العلماء. ومن هذا المنطلق، كان هدفنا هو إجراء دراسة كيميائية نباتية لمستخلصات من عائلة أستراسيا وتقييم تأثيرها المضاد للتآكل. تضمن الجزء الأول من هذه الدراسة تحضير ثلاثة مستخلصات مختلفة باستخدام الإيثانول والكلوروفورم والهكسان كمذيبات. تم إخضاع هذه المستخلصات لعملية نقع متنوعة بتحليل نوعي (فحص كيميائي نباتي) وتحليل كمي (تحديد إجمالي البوليفينول ومجموع الفلافونويدات)، بالإضافة إلى توصيفها بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية. شمل الجزء الثاني دراسة فعالية المستخلص الإيثانولي في منع تآكل الفولاذ API X60 في حمض الهيدروكلوريك. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بنقص من الكتلة المستخلصة أظهر قدرة جيدة على منع التآكل، حيث بلغت كفاءته 86.36% عند 20 درجة مئوية. وكشفت طاقات الامتزاز الحرة للمستخلص، التي تراوحت بين ($-21 \text{ KJ/mol} < -\Delta G^{\circ}_{ads} < -27 \text{ KJ/mol}$)، عن امتزاز فيزيائي تلقائي على سطح الفولاذ وفقاً لإيزوثيرم فروندليتش للمستخلص الإيثانولي. أظهرت هذه النتائج إمكانية استخدام المستخلص الإيثانولي كمثبط للتآكل.

الكلمة المفتاحية: التآكل، التثبيط، مثبط، مثبط أخضر، فولاذ API X60، أستراسيا.

Abstract

Protecting the environment is a challenge facing scientists. With this in mind, our aim was to carry out a phytochemical study of extracts from the Asteraceae family and to assess their anticorrosive action.

The first part of this study involved preparing three different extracts using ethanol, chloroform and n-hexane as solvents. These extracts were subjected to maceration followed by qualitative analysis (phytochemical screening) and quantitative analysis (determination of total polyphenols and total flavonoids), as well as characterization by IR and UV spectroscopy. The second part involved a study of the inhibitory efficacy of the ethanolic extract on API X60 steel in hydrochloric acid. The results obtained by measuring mass loss showed that the extract tested had a good capacity to inhibit corrosion, with an efficacy of 86.36% at 20°C. The free adsorption energies of the extract, which varied from ($-27 \text{ KJ/mol} < -\Delta G^{\circ}_{ads} < -21 \text{ KJ/mol}$), revealed spontaneous physical adsorption on the steel surface following the Freundlich isotherm for the ethanolic extract. These results showed the potential for using ethanolic extract as a corrosion inhibitor.

Key word: *Corrosion, inhibition, green inhibitor, API X60 steel, Asteraceae.*

Résumé

La préservation de l'environnement est un défi auquel sont confrontés les scientifiques. Dans cette optique, notre objectif est de réaliser une étude phytochimique des extraits de la famille Asteraceae et d'évaluer l'action anticorrosion de ces derniers. La première partie de cette étude a impliqué la préparation de trois extraits différents en utilisant l'éthanol, le chloroforme et n-hexane comme solvants. Ces extraits ont été soumis à une macération suivie d'une analyse qualitative (screening phytochimique) et quantitative (dosage des polyphénols totaux et des flavonoïdes totaux), ainsi que d'une caractérisation par spectroscopie IR et UV. La deuxième partie concerne l'étude de l'efficacité inhibitrice de l'extrait éthanolique sur l'acier API X60 dans le milieu acide chlorhydrique, les résultats obtenus par la mesure de la perte de masse ont démontré que l'extrait testé présente une bonne capacité d'inhibition contre la corrosion avec une efficacité de 86,36% à 20 °C. Les énergies d'adsorption libres de l'extrait qui varient de $(-27 \text{ KJ / mol} < -\Delta G^{\circ}_{ads} < -21 \text{ KJ / mol})$, ont révélé une adsorption physique spontanée sur la surface de l'acier suivant l'isotherme de Freundlich pour l'extrait éthanolique. Ces résultats ont montré la potentialité d'utiliser l'extrait éthanolique comme un inhibiteur de corrosion.

Mot clé : *Corrosion, inhibition, inhibiteur vert, acier API X60, Astéraceae.*

Sommaire

| | |
|---|----|
| Remerciement | |
| Dédicace | |
| Résumé | |
| Table de matière | |
| Liste des figures | |
| Liste de tableaux | |
| Liste des abréviations et nomenclatures | |
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : La corrosion | |
| I.1. Introduction | 3 |
| I.2. Définition de l'acier X60 API | 3 |
| I.2.1. Définition de la norme API | 3 |
| I.2.2. Caractérisation des aciers de pipeline | 4 |
| I.2.2.1. Composition chimique | 4 |
| I.2.2.2. Caractérisation mécanique des aciers API 5L X60 | 4 |
| I.3. Comportement vis-à-vis de la corrosion des pipelines | 5 |
| I.3.1 Corrosion uniforme | 6 |
| I.3.2 Corrosion par piqure | 6 |
| I.3.3 Corrosion galvanique | 7 |
| I.3.4 Corrosion caverneuse | 7 |
| I.3.5 Corrosion par filiforme | 8 |
| I.3.6 Corrosion par intergranulaire | 8 |
| I.3.7 Corrosion par érosion | 9 |
| I.3.8 Corrosion sous contraintes | 9 |
| I.4. Les méthodes d'évaluation de la corrosion | 10 |

| | |
|--|----|
| I.4.1. La gravimétrie | 10 |
| I.5. Principaux risques de la corrosion des pipelines | 11 |
| I.6. Méthode de protection contre la corrosion | 11 |
| I.6.1. L'application de revêtements | 11 |
| I.6.2. Emploi d'alliage passivable | 12 |
| I.6.3. Protection par inhibiteur | 12 |
| I.7. Paramètre influençant sur le phénomène d'inhibition | 12 |
| I.8. Les inhibiteurs utilisés dans la protection des pipelines | 12 |
| I.9. Conclusion | 13 |

Chapitre II : Les inhibiteurs verts de corrosion

Partie 1 : Généralité sur les inhibiteurs verts

| | |
|---|----|
| II.1.1. Introduction | 14 |
| II.1.2. Les inhibiteurs à bases des substances naturelles | 14 |
| II.1.3. Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité inhibitrice | 14 |

Partie 2 : Généralité sur la famille des asteraceae

| | |
|--|----|
| II.2.1. Généralité sur la famille des asteraceae | 17 |
| II.2.2. La classification des asteraceae | 17 |
| II.2.3. Distribution géographique | 18 |
| II.2.4. Description botanique | 18 |
| II.2.5. Intérêt économique et thérapeutique | 19 |
| II.2.6. La composition chimique | 19 |
| II.2.7. Métabolisme secondaire | 19 |
| II.2.7.1. Les composés phénoliques | 20 |
| II.2.7.2. Les saponines | 20 |
| II.2.7.3. Les flavonoïdes | 20 |
| II.2.7.4. Les alcaloïdes | 21 |

| | |
|------------------------|----|
| II.2.7.5. Les tanins | 21 |
| II.2.7.6. Les terpènes | 21 |
| II.2.7.7. Les stérols | 21 |

Chapitre III : Matériels et méthodes

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction | 24 |
| III.2. Etude photochimie des extraits de plante | 24 |
| III.2.1. Extraction de la matière végétale | 24 |
| III.2.2. Méthode de caractérisation | 27 |
| III.2.2.1. Analyse qualitative | 27 |
| III.2.2.2. Analyse quantitative | 30 |
| III.2.2.3. Analyse spectroscopique | 32 |
| III.3. Étude gravimétrique | 32 |
| III.3.1. Préparation des échantillons | 32 |
| III.3.2. Préparation des solutions | 33 |
| III.3.3. Le choix de temps d'immersion | 34 |
| III.3.4. Etude de l'efficacité inhibitrice de l'extrait pour l'acier a différent concentration | 34 |
| III.4. Isotherme d'adsorption | 35 |

Chapitre IV : résultats et discussion

| | |
|---|----|
| IV.1. Études phytochimie des extraits de plante | 37 |
| IV.1.1. Le rendement d'extraction | 37 |
| IV.1.2. Le criblage phytochimique | 37 |
| IV.1.3. Dosages totaux des polyphénols | 42 |
| IV.1.4. Dosage des flavonoïdes | 43 |
| IV.1.5. Interprétation des spectres | 44 |
| IV.1.5.1. Spectroscopie U.V d'extrait éthanolique | 44 |

| | |
|---|----|
| IV.1.5.2. Spectroscopie U.V d'extrait chloroformique | 45 |
| IV.1.5.3. Spectroscopie Infra-Rouge | 46 |
| IV.2. Étude gravimétrique | 47 |
| IV.2.1. Le temps d'immersion | 47 |
| IV.2.2. Influence de la concentration des extraits et de la température sur la vitesse de corrosion | 48 |
| IV.2.3. Isotherme d'adsorption | 50 |
| IV.2.3.1. Modèle d'isotherme adapté à l'adsorption des extraits | 50 |
| IV.2.4. Paramètres thermodynamiques | 52 |
| IV.3. Conclusion | 54 |
| Conclusion générale et perspective | 56 |
| Références bibliographiques | |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Pipeline. | 3 |
| Figure I.2 : Schéma du Processus de Corrosion. | 5 |
| Figure I.3 : Corrosion des Pipelines. | 5 |
| Figure I.4 : Images internes des pipelines (incrûstés par des produits de corrosion). | 6 |
| Figure I.5 : Corrosion uniforme. | 6 |
| Figure I.6 : a) Corrosion par piqûres, b) Corrosion par piqûre dans les tuyaux en acier doux. | 7 |
| Figure I.7 : a) Corrosion galvanique, b) Corrosion galvanique de tuyaux en acier doux raccordés à un connecteur en cuivre. | 7 |
| Figure I.8 : Figure I.8: a) Corrosion par cavarneuse, b) Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint. | 7 |
| Figure I.9 : a) Corrosion filiforme, b) Corrosion filiforme de substrats en acier peints avec une peinture acrylique transparente. | 8 |
| Figure I.10 : Corrosion inter-granulaire. | 9 |
| Figure I.11 : a) Corrosion par érosion, b) Corrosion par érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau. | 9 |
| Figure I.12 : Fissures de CSC. | 10 |
| Figure II.1 : Les plante de la famille asteraceae. | 17 |
| Figure II.2 : Carte de répartition géographique des plantes asteraceae | 18 |
| Figure II.3 : Schéma d'une fleur asteraceae. | 19 |
| Figure II.4 : Structure de base des flavonoïdes. | 20 |
| Figure II.5 : Structure de base d'alcaloïde. | 21 |
| Figure II.6 : Structure de base des stérols. | 22 |
| Figure III.1 : Macération à froid. | 25 |
| Figure III.2 : Filtration. | 25 |
| Figure III.3 : Distillation sous vide. | 25 |

| | |
|--|----|
| Figure III.4 : Le schéma du protocole d'extraction. | 26 |
| Figure III.5 : Courbe d'étalonnage d'acide gallique. | 31 |
| Figure III.6 : Courbe d'étalonnage de la quercétine. | 31 |
| Figure III.7 : Polisseuse mécanique. | 33 |
| Figure III.8 : Échantillons après polissage. | 33 |
| Figure III.9 : Dispositif expérimental (sans inhibiteur). | 34 |
| Figure III.10 : Schéma du dispositif expérimental de test de gravimétrie pour la perte de masse en présence d'un inhibiteur. | 34 |
| Figure IV.1 : Diagramme représentant la teneur en polyphénols. | 42 |
| Figure IV.2 : Diagramme représente la teneur des flavonoïdes. | 43 |
| Figure IV.3 : Spectre UV-visible de l'extrait éthanolique. | 44 |
| Figure IV.4 : Spectre UV-visible de l'extrait chloroformique. | 45 |
| Figure IV.5 : Spectre infra-rouge de l'extrait éthanolique. | 46 |
| Figure IV.6 : Spectre infra-rouge de l'extrait chloroformique. | 46 |
| Figure IV.7: Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans une solution de HCl 1M. | 48 |
| Figure IV.8: Variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration à différentes températures dans le milieu HCl. | 49 |
| Figure IV.9 : Variation de la vitesse de corrosion (v_{corr}) en absence et en présence d'Extrait éthanolique différentes concentrations et à différentes températures en milieu acide. | 49 |
| Figure IV.10 : Isothermes d'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier X60 en milieu acide HCl (1M) par : a) Langmuir, b) Freundlich et c) Tumkin. | 50 |
| Figure IV.11 : Variation de la constante d'adsorption en fonction de $1/T$. | 53 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I.1 : Caractéristiques mécaniques requises des pipelines en acier de grade API 5 L. | 4 |
| Tableau II.1 : Position taxonomique de la famille des Asteraceae. | 17 |
| Tableau III.1 : Les valeurs d'absorbance de l'acide gallique. | 29 |
| Tableau III.2 : Les propriétés physico-chimiques d'acide chlorhydrique. | 31 |
| Tableau IV.1 : Rendement d'extraction. | 37 |
| Tableau IV.2 : Résultat du screening d'extrait éthanolique. | 38 |
| Tableau IV.3 : Résultat du screening d'extrait chloroformique. | 39 |
| Tableau IV.4: Résultat du screening phytochimique de la plante. | 40 |
| Tableau IV.5 : Résultats de dosage des polyphénols totaux. | 42 |
| Tableau IV.6 : Résultats de dosage des flavonoïdes totaux. | 43 |
| Tableau IV.7: Variations de la <i>v_{corrosion}</i> de l'acier X60 dans HCl 1M pour différents temps d'immersion à 20 °C. | 47 |
| Tableau IV.8 : Influence de la concentration d'extraits de plante sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20C°, 30C° et 40C°). | 48 |
| Tableau IV.9 : Paramètre d'adsorption pour les différentes isothermes d'adsorption pour extrait éthanolique dans HCl 1M à différentes températures. | 51 |
| Tableau IV.10 : Les valeurs de la constante d'équilibre (K_{ads}). | 52 |
| Tableau IV.11 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption d'extrait éthanolique sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution de 1M HCl. | 53 |

Liste des abréviations et nomenclatures

Abs : absorbance.

API: American petroleum institute.

C: Carbone.

EAG : Equivalent acide gallique

EI : Efficacité inhibitrice.

EQ : Equivalent quercétine.

EtOH : Ethanol.

HCl : Chlorure d'hydrogène.

IR-TF : Infra Rouge à Transformée de Fourier.

K_{ads} : Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption.

mg : Milligramme.

Mn : Manganèse.

P : Phosphore.

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

R^2 : Coefficient de corrélation.

r: Rendement.

S : Soufre.

S : Surface de l'échantillon exposé

Si : Silicium.

T : Température (°C).

t : Temps d'immersion.

UV-Visible : Spectroscopie Ultra-Violet-Visible.

µg : Microgramme.

ΔG°_{ads} : Energie d'adsorption.

ΔH°_{ads} : Enthalpie standard d'adsorption.

Δm : Perte de masse.

ΔS°_{ads} : Entropie standard d'adsorption.

% : Pourcentage.

θ : Taux de recouvrement de la surface.

Introduction Générale

Introduction générale

La corrosion de l'acier est un phénomène naturel qui transforme le matériau en rouille, altérant ses propriétés mécaniques et réduisant sa résistance. La perte de section d'acier liée à la profondeur de rouille compromet la performance structurelle des pièces en acier. Pour garantir la durabilité et la performance des structures en acier, il est crucial de ralentir ou de stopper la progression de la corrosion en utilisant des procédés de protection appropriés.

Parmi les méthodes de protection, les inhibiteurs de corrosion se distinguent par leur capacité à intervenir directement dans le milieu corrosif. Ces composés, ajoutés en quantités appropriées, adsorbent sur la surface métallique et bloquent les sites actifs de corrosion, réduisant ainsi considérablement le taux de dégradation. Les inhibiteurs synthétiques, souvent constitués d'hétéroatomes et de structures complexes, sont efficaces mais posent des problèmes de coût, de toxicité et de non-biodégradabilité. Par exemple, les composés à base de chrome hexavalent et de benzotriazole sont interdits en raison de leur caractère cancérigène.

Pour surmonter ces inconvénients, la recherche s'oriente vers des inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle, qui sont biodégradables et respectueux de l'environnement. De nombreuses études ont démontré l'efficacité de substances naturelles comme *Glycyrrhiza glabra*, *Saccocalyx satureioides*, *Bupleurum lancifolium*, et bien d'autres, en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans divers environnements. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tanins...) « écologiques », aisément disponibles et renouvelables.

Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque-là des résultats prometteurs, montrant que l'extrait obtenu à partir de la plante astéracées à une efficacité inhibitrice très satisfaisante. Cette plante est riche en composés phénoliques, alcaloïdes et flavonoïdes qui sont connus pour leur efficacité inhibitrice.

L'objectif principal de cette étude est de déterminer l'efficacité de l'extrait de la plante Asteraceae comme inhibiteur de corrosion sur le comportement à la corrosion de l'acier API X60 dans un milieu acide (HCl 1 M), en mettant en avant ses avantages écologiques par rapport aux inhibiteurs synthétiques. En prouvant l'efficacité et la faisabilité de cet inhibiteur vert, cette recherche pourrait fournir une alternative durable et respectueuse de l'environnement aux industries qui dépendent des inhibiteurs de corrosion, tout en minimisant les impacts sur l'environnement et la santé associés aux produits chimiques synthétiques.

Cette mémoire est structurée de la manière suivante :

Introduction générale

Le premier chapitre, est consacré à une synthèse bibliographique permettant de visualiser le processus de corrosion ainsi que la méthode utilisée pour l'évaluation de la corrosion.

Le deuxième chapitre est réparti en deux parties (A) et (B). La première se focalise sur les inhibiteurs de corrosion d'origine végétale. Elle présente une étude bibliographique sur les recherches antérieures sur l'utilisation des extraits de plantes pour divers métaux. Cette étude met en lumière les structures et propriétés uniques de ces inhibiteurs par rapport aux inhibiteurs synthétiques. La partie B, est consacrée à une généralité sur les plantes de la famille des Asteraceae.

Le troisième chapitre, nous présentons en premier lieu les procédés expérimentaux de notre travail, où nous décrivons les méthodes d'obtention des différents extraits de la plante de la famille Asteraceae : extrait *n*-hexanoïque, extrait chloroformique et extrait éthanolique, ainsi que leur caractérisation par spectroscopie IR et UV. Ensuite, une étude détaillée de l'effet de l'inhibition de ces derniers vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution HCl 1M, Cette étude fait appel à la mesure gravimétrique à différentes concentrations et à différentes températures, sans oublier le temps d'immersion. Enfin, l'adsorption est mise en évidence par l'application de plusieurs modèles d'isothermes.

Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le dernier chapitre.

Une conclusion générale parachève le travail réalisé dans cette mémoire, suivie de certaines propositions pour des travaux futurs.

Chapitre I :
La corrosion

I.1. Introduction

La corrosion est un phénomène naturel qui fait que les métaux et les alliages retournent à leur état d'origine, plus stable dans l'environnement.

C'est le phénomène le plus dangereux pour la destruction des matériaux lorsqu'ils subissent des transformations chimiques, électrochimiques ou biochimiques dans un environnement agressif.

Il existe plusieurs moyens de protéger les matériaux contre ce phénomène destructeur. Soit en agissant sur le matériau lui-même (sélection de matériaux, traitement de surface, revêtements et l'ajout des anodes sacrificielles), soit dans le milieu avec lequel le matériau est en contact (ajout d'inhibiteurs de corrosion).

Pour empêcher cette agressivité du milieu corrosif l'ajout des inhibiteurs a trouvé une large application dans l'industrie pétrolière durant le traitement de ces installations.

Dans ce chapitre, nous cherchons à collecter diverses informations concernant l'acier utilisé dans l'industrie pétrolière et l'effet de la corrosion sur l'acier, et à aborder l'importance des inhibiteurs de corrosion et la manière dont ils interagissent avec l'acier.

I.2. La définition de l'acier X60 API

L'acier X60 API est un type de tuyau en acier au carbone utilisé dans diverses applications, telles que le transport de gaz, d'eau et de pétrole. C'est un acier à haute résistance et à teneur moyenne en carbone (0,12%). Ils sont fabriqués sans soudure et sont préférés dans les longs pipelines en raison de leur faible coût [1].



Figure I.1 : Pipeline.

I.2.1. Définition de la norme API

La norme Américaine définie par American Petroleum Institute aux États-Unis est la norme la plus utilisée au monde de la canalisation des produits gaz et pétrole. La branche API 5 L est destinée aux tubes soudés en acier en ligne.

I.2.2. Caractéristiques des aciers de pipeline

I.2.2.1. Composition chimique

Chaque ajout spécifique dans la composition de l'acier apporte des propriétés distinctes :

- La faible teneur en carbone et en alliages facilite la soudabilité de l'acier.
- Les éléments d'alliage gamma (Mn, Ni, Cu) abaissent la température de transition, favorisant la formation de grains fins de ferrite et contribuant au durcissement par solution solide.
- Le silicium agit principalement par solution solide et agit également comme agent désoxydant.
- L'aluminium est utilisé comme désoxydant lors du traitement de l'acier liquide. Bien que l'aluminium et le silicium soient des générateurs d'éléments alpha, leurs concentrations sont faibles, ce qui contribue à maintenir une faible inclusion d'air et une bonne résistance à la corrosion.
- L'ajout de calcium contrôle la morphologie des inclusions lors du traitement de l'acier liquide.
- Le vanadium et le titane précipitent à des températures plus basses et contribuent au durcissement final de la ferrite, soit par solution solide, soit par précipitation [2].

I.2.2.2. Caractéristiques mécaniques des aciers API 5 L X60

Les caractéristiques des aciers utilisés dans la construction des pipelines sont définies par deux spécifications de l'API (American Petroleum Institute). Ces normes, ajustées par l'industrie pétrolière américaine depuis 1922, ont une longue histoire d'application et d'acceptation. Identifiant comme suit [3] :

- API 5 L pour les qualités standard.
- API 5 L (*) pour les qualités à résistance élevée.

Ces normes, reconnues mondialement, revêtent une grande importance dans la construction et la maintenance des infrastructures pétrolières et gazières à l'échelle mondiale.

Tableau I.1 : Caractéristiques mécaniques requises des pipelines en acier de grade API 5L [4].

| Élément (Nuance) | % C Maximal | % Mn Maximal | % Si Maximal | % P Maximal | % S Maximal | % CEpcm Maximal |
|------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-----------------|
| X60 | 0.12 | 1.600 | 0.4500 | 0.025 | 0.015 | 0.25 |

I.3. Comportement vis-à-vis de la corrosion de la corrosion des pipelines

La corrosion peut être définie comme le résultat d'une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement, entraînant des modifications dans les propriétés du métal. Cette interaction peut conduire à une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement, ou du système technique formé par ces deux facteurs [5].

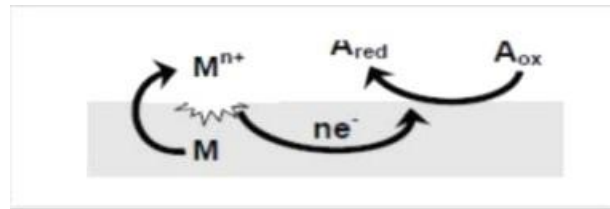


Figure I.2: Schéma du processus de corrosion.

Les pipelines sont des infrastructures essentielles qui contribuent de manière significative aux enjeux économiques d'un pays. À l'échelle mondiale, ils occupent une place cruciale en tant que moyen de transport à longue distance pour les gaz et les liquides [6].

Dans l'industrie pétrolière, les pipelines occupent un rôle crucial en tant qu'outil incontournable pour le transport à grande distance des hydrocarbures, alliant des débits élevés à une échelle considérable. Avec le temps, ils ont été validés comme le moyen de transport d'hydrocarbures le plus sûr et le plus rentable [7]. Néanmoins, leur enfouissement a entraîné diverses pertes, dont certaines sont accidentelles. Les pertes attribuées à la corrosion constituent une part significative du pourcentage total des pertes de procédé dans le transport par pipeline et représentent également une source majeure de pollution [8].



Figure I.3: Corrosion des pipelines.

La corrosion interne des pipelines se manifeste par un double impact, avec des répercussions à la fois sur les dommages des canalisations et leurs conséquences, ainsi que sur la contamination des fluides transportés par les produits de corrosion. Cette forme de corrosion peut être causée soit par la nature corrosive du produit transporté, comme dans le cas du transport de brut sulfureux, ou plus fréquemment par la présence de traces d'eau

accompagnant toujours le fluide transporté. Ces traces d'eau se déposent sur la paroi de la canalisation, où elles peuvent se condenser, en particulier dans le cas du transport de gaz [9]. On peut distinguer les types de corrosion spécifique aux pipelines, suivant l'aspect, le mode d'action du milieu ou les phénomènes physiques concernés.



Figure I.4 : Images internes des pipelines (incrustés par des produits de corrosion).

I.3.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme se produit lorsque la totalité de la surface métallique exposée à la solution subit une attaque uniforme. Elle se caractérise par une dissolution homogène de cette surface en contact avec l'agent corrosif. Ce type de corrosion se développe principalement dans des environnements acides ou alcalins. Dans ce processus corrosif, l'ensemble de la surface du métal en contact avec l'électrolyte est affecté de manière similaire [10].



Figure I.5: Corrosion uniforme.

I.3.2. Corrosion par piqûres

Il s'agit d'attaques très ponctuelles, généralement associées à la formation d'anodes peu étendues à proximité de larges cathodes [11]. Cette forme d'attaque est fortement localisée sur des zones spécifiques, ce qui entraîne la formation de petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent éventuellement causer sa perforation [12]. Un exemple de corrosion par piqûre dans les tuyaux en acier doux est présenté à la figure (I.6.b).

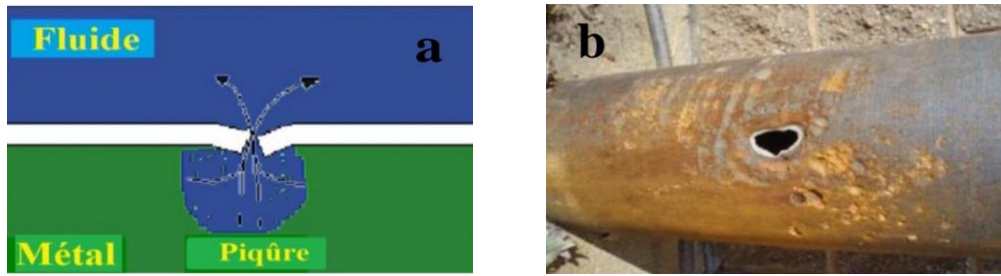


Figure I.6: a) Corrosion par piqûres, b) Corrosion par piqûre dans les tuyaux en acier doux.

I.3.3. La corrosion galvanique

La corrosion galvanique débute lorsqu'il y a contact entre deux matériaux ayant des potentiels électrochimiques différents, en présence d'un électrolyte. Dans ce contexte, un équilibre se forme, attribuant au matériau le plus noble un rôle de cathode, tandis que l'autre agit comme l'anode [13]. La figure (I.7.b) montre une corrosion galvanique de tuyaux en acier doux raccordés à un connecteur en cuivre.

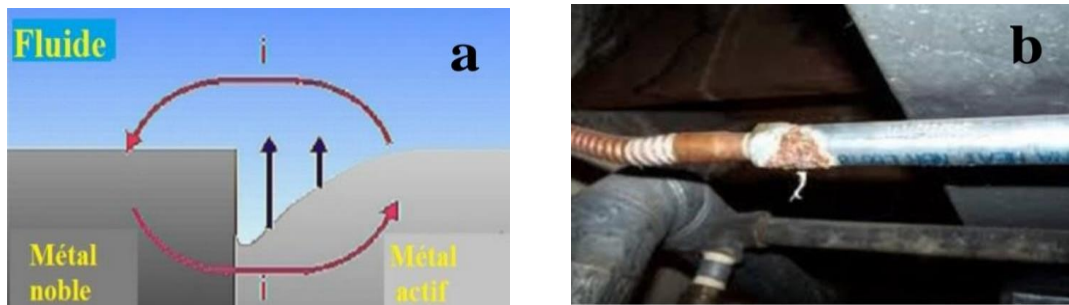


Figure I.7: a) Corrosion galvanique, b) Corrosion galvanique de tuyaux en acier doux Raccordés à un connecteur en cuivre.

I.3.4. Corrosion caverneuse

Le processus de la corrosion caverneuse partage des similitudes avec celui de la corrosion par piqûre. Il est souvent observé en association avec de petits volumes de solution stagnante présents dans des cavités, sous des dépôts ou dans des joints ou crevasses. Cette solution devient appauvrie en oxygène et tend à s'acidifier [14].

La figure (I.8.b) montre une corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint

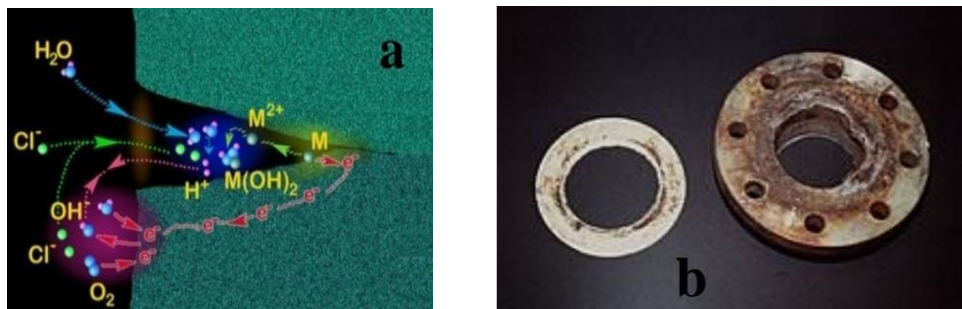


Figure I.8: a) Corrosion par caverneuse, b) Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.

I.3.5. Corrosion filiforme

La corrosion filiforme est observée sous des revêtements organiques minces (typiquement 0,1 mm) sur un matériau. Ce phénomène est observé dans les structures d'aéronefs, les canettes de boisson, les joints d'étanchéité et les zones de soudure. Ce type de corrosion commence par les défauts des revêtements et s'accélère par la présence des sulfates, des chlorures et du dioxyde de carbone qui augmentent l'acidification au site de corrosion. La structure cellulaire du filament consiste en une tête corrodée active et une queue inactive saturée de produits de corrosion. Comme indiqué sur la figure (I.9.a) l'eau et l'oxygène se diffusent sous le revêtement dans la zone délaminée et se réduisent sur le site activement corrodé (la tête du filament). Le mécanisme est identique à la corrosion par crevasses [15]. Figure (I.9.b) montre une corrosion filiforme de substrats en acier peints avec une peinture acrylique transparente.

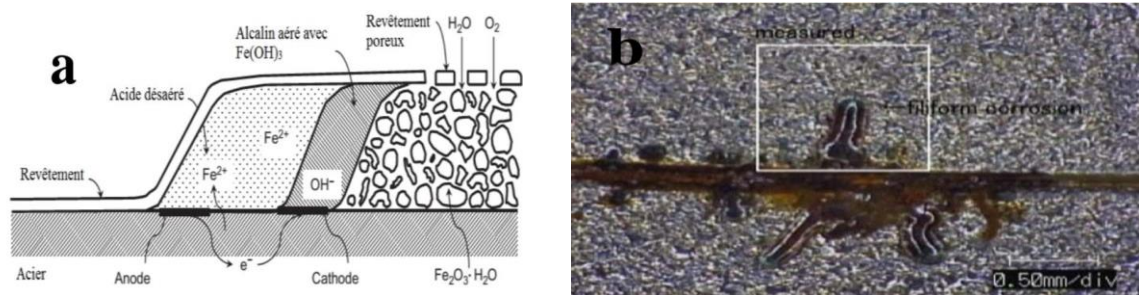


Figure I.9: a) Corrosion filiforme, b) Corrosion filiforme de substrats en acier peints avec une peinture acrylique transparente.

I.3.6. Corrosion inter-granulaire

La corrosion inter-granulaire cible sélectivement les joints de grains ou leur proximité immédiate, laissant le reste du matériau indemne. Elle entraîne la désintégration de l'alliage et la perte de ses propriétés mécaniques. Cette forme de corrosion peut être causée par la présence d'impuretés dans les joints, des variations locales d'enrichissement ou d'appauvrissement des constituants, ou encore par la précipitation de phases et de combinaisons chimiques lors de traitements thermiques tels que la martensite, les nitrures, les carbures, etc [16].

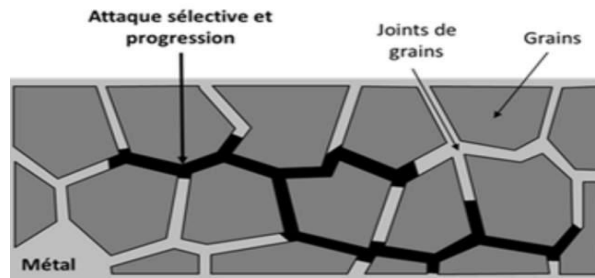


Figure I.10: Corrosion intergranulaire.

I.3.7. Corrosion par érosion

La corrosion par érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a lieu, souvent, sur des métaux exposés à un écoulement rapide d'un fluide (Figure I.11.a). La plupart des métaux et alliages sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables). Parmi les moyens pris pour prévenir les dommages de cette forme, sont de choisir des matériaux offrant une bonne résistance à la corrosion, la bonne conception, le revêtement et la protection cathodique [17]. La figure (I.11.b) illustre le dommage causé par une corrosion par érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.

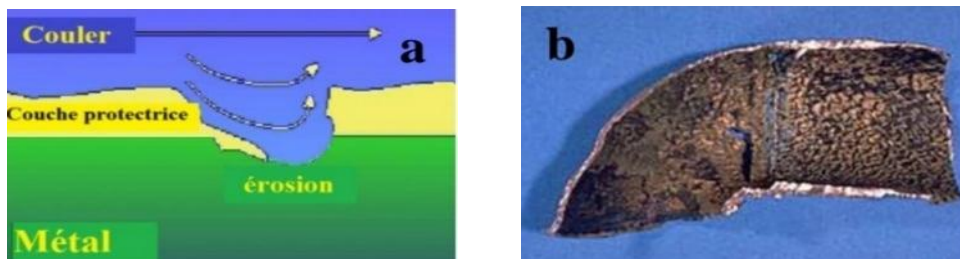


Figure I.11 : a) Corrosion par érosion, b) Corrosion par érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.

I.3.8. Corrosion sous contraintes

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique [18].

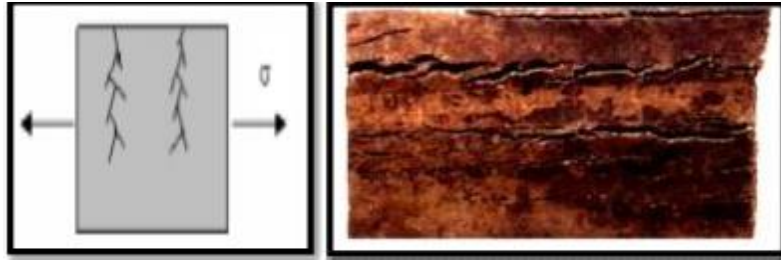


Figure I.12 : corrosion SCS

I.4. Les méthodes d'évaluation de la corrosion

Les techniques d'évaluation de la corrosion sont cruciales pour déterminer et surveiller la détérioration des matériaux métalliques exposés à des environnements corrosifs. Diverses méthodes sont utilisées pour évaluer la corrosion, chacune offrant des informations spécifiques. Voici la méthode principale utilisée :

I.4.1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre très simple et très utilisée dans l'industrie chimique, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à plonger dans l'agent corrosif une plaque du métal étudié. Le poids et la surface en sont exactement déterminés ; après un temps donné, la plaque est retirée du contact avec l'agent corrosif, lavée, séchée et pesée.

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S} \cdot t$$

v_{corr} : Vitesse de corrosive exprimée par $mg \cdot cm^2 \cdot h^{-1}$.

Δm : Perte de masse exprimée en mg .

S : Surface de l'échantillon exposé en cm^2 .

t : Temps d'immersion en heure.

L'efficacité inhibitrice est mesurée par la relation suivante :

$$EI\% = \frac{v_{corr} - v_{corrinh}}{v_{corr}} * 100$$

Avec v_{corr} et $v_{corrinh}$ sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur [19].

I.5. Principaux risques de la corrosion des pipelines

La corrosion représente l'une des causes majeures de défaillance des canalisations d'hydrocarbures. Les risques associés à la corrosion dans les pipelines sont bien identifiés grâce à des expériences antérieures, et les pertes économiques liées à ce phénomène sont significatives.

Les divers aspects des pertes économiques comprennent :

- Pertes de production résultant de fuites dans les canalisations et d'émissions de gaz.
- Coûts d'entretien et de contrôle, incluant des mesures telles que la mise en peinture et l'utilisation de la protection cathodique.
- Coûts liés à l'utilisation de matériaux plus résistants à la corrosion.
- Risque de contamination des produits transportés par les sous-produits de la corrosion.
- Risque d'arrêt de production.

La corrosion n'est pas simplement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie. Elle peut également entraîner des accidents graves et contribuer à la pollution de l'environnement naturel. Il est crucial de mettre en œuvre des mesures préventives et correctives pour minimiser ces risques, de la protection cathodique à la sélection de matériaux résistants à la corrosion. La sensibilisation à ces enjeux est essentielle pour garantir la sécurité des infrastructures, réduire les pertes économiques et préserver l'environnement [20].

I.6. Méthode de protection contre la corrosion

La protection contre la corrosion des métaux peut être réalisée à travers plusieurs catégories de méthodes et de revêtements. Voici quelques-unes des principales catégories de protection contre la corrosion :

I.6.1. L'application de revêtement

Visé à contrecarrer la corrosion induite par le contact du métal avec l'air ou des solutions corrosives. Afin d'empêcher les réactions anodiques et cathodiques de se produire, on isole le métal du milieu corrosif en utilisant des revêtements, classifiables en trois catégories distinctes [21] :

- Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques.
- Revêtements non métalliques (peintures, vernis, film de matière plastique...).
- Des oxydes protecteurs.

I.6.2. Emploi d'alliage passivable

Cette approche implique la sélection d'un alliage capable de former une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation, offrant ainsi une protection contre la corrosion. Les aciers inoxydables, composés de chrome et d'aluminium, sont parmi les principaux alliages réputés pour leur capacité à développer une couche protectrice de manière naturelle.

I.6.3. Protection par inhibiteur

Un inhibiteur de corrosion est un agent chimique introduit à une concentration réduite dans l'environnement corrosif. Son rôle est de ralentir ou d'arrêter le processus de corrosion d'un métal en contact avec cet environnement. Cette approche consiste à utiliser des composés chimiques spécifiques pour minimiser les effets néfastes de la corrosion et protéger le métal contre les réactions corrosives induites par le milieu ambiant.

I.7. Paramètres influençant sur le phénomène d'inhibition [2]

L'utilisation d'inhibiteurs pour réduire l'agressivité du milieu trouve une application étendue dans divers secteurs industriels, en particulier dans l'industrie du décapage et du détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés.

Lorsque l'on met en contact une électrode avec un électrolyte, plusieurs phénomènes physiques et physico-chimiques se déclenchent, chacun suivant sa propre cinétique. Ces processus conduisent le système vers un état d'équilibre thermodynamique. Ces phénomènes dépendent en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent dans la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel reste constant sur toute la surface.

En d'autres termes, l'ajout d'inhibiteurs vise à atténuer l'impact corrosif de l'environnement, et ce processus est particulièrement important dans des secteurs tels que le décapage et le détartrage industriels, la stimulation des puits de pétrole et les systèmes de circulation fermés. Lorsqu'une électrode et un électrolyte entrent en contact, divers phénomènes complexes se produisent, influencés par les potentiels électriques à la surface de l'électrode et dans la solution. Cette compréhension approfondie de la cinétique des réactions contribue à maintenir le système dans un état d'équilibre thermodynamique, limitant ainsi les effets néfastes de la corrosion.

I.8. Les inhibiteurs utilisés dans la protection des pipelines

Sont évolués au fil du temps. Parmi les premiers inhibiteurs employés dans l'industrie pétrolière, on trouve le formaldéhyde, souvent combiné à des composés inorganiques tels que les chromates ou les polyphosphates [22]. Toutefois, les inhibiteurs les plus fréquemment

utilisés de nos jours sont des substances organiques identifiées comme des agents filmant. Ces inhibiteurs sont généralement constitués d'une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe associée à une ou plusieurs fonctions polaires contenant de l'azote, du soufre ou de l'oxygène. Ces caractéristiques leur permettent de s'adsorber sur la surface du métal par le biais de liaisons physiques ou chimiques [20].

I.9. Conclusion

En conclusion, bien que les inhibiteurs synthétiques organiques aient démontré leur efficacité dans la prévention de la corrosion, il est crucial de reconnaître les préoccupations liées à leur toxicité et à leur impact environnemental. Ces composés, bien qu'utiles dans la protection des matériaux métalliques, présentent des risques potentiels pour la santé humaine et l'écosystème.

Face à ces défis, la transition vers des inhibiteurs verts offre une alternative prometteuse. Ces inhibiteurs, dérivés de sources naturelles et respectueux de l'environnement, présentent un profil plus sûr en minimisant les risques toxiques. Leur adoption s'inscrit dans une démarche globale visant à concilier les impératifs industriels avec la protection de la santé humaine et de l'écosystème.

Chapitre II: Les inhibiteurs verts de corrosion

Partie 1 : Généralité sur les inhibiteurs verts

II.1.1. Introduction

Les inhibiteurs verts, dérivés de plantes et d'autres sources naturelles, ouvrent de nouvelles voies dans la protection contre la corrosion. Contrairement aux inhibiteurs synthétiques traditionnels, ils offrent une solution respectueuse de l'environnement, tout en conservant une efficacité remarquable contre la corrosion des métaux. Ces composés puisent leur pouvoir protecteur dans les éléments naturels tels que l'azote (N), le soufre (S) et l'oxygène (O), présents dans la composition chimique des extraits de plantes. Ces éléments interagissent avec les atomes de métal à la surface, formant ainsi une barrière protectrice qui prévient la corrosion. De plus, les plantes, notamment celles de la famille Asteraceae, renferment des polyphénols, des composés réputés pour leurs propriétés antioxydantes, qui renforcent encore cette protection en formant des complexes stables avec les ions métalliques. En utilisant des inhibiteurs verts issus de plantes telles que celles de la famille Asteraceae, nous adoptons une approche écologique tout en assurant une protection efficace de nos structures métalliques contre la corrosion, une victoire tant pour la préservation de l'environnement que pour la durabilité des matériaux.

II.1.2. Les inhibiteurs à base des substances naturelles

Les inhibiteurs de corrosion traditionnels sont généralement des composés synthétiques reconnus pour leur haute efficacité dans des environnements acides. Cependant, leur utilisation est souvent restreinte en raison de préoccupations environnementales, de considérations liées à la santé et de coûts élevés. Pour surmonter ces limitations, les récentes avancées de la recherche se concentrent sur le développement de produits plus abordables, biodégradables et tout aussi performants. Il est universellement reconnu que les produits naturels renferment des hétéroatomes et des liaisons $\pi \rightarrow \pi^*$, caractéristiques d'inhibiteurs de corrosion, avec une capacité significative à former des liaisons électrostatiques et/ou covalentes avec les atomes de métal à la surface. Ces substances offrent ainsi une alternative prometteuse et respectueuse de l'environnement pour la protection contre la corrosion.

II.1.3. Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité inhibitrice

Parmi les inhibiteurs de corrosion acide, une diversité considérable de substances organiques est recensée, englobant des molécules aromatiques ainsi que des macromolécules à chaînes linéaires ou ramifiées. Ces agents ont la capacité de s'adsorber sur les sites actifs de la surface métallique, préservant ainsi le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. En formant une barrière, ils limitent l'accès aux sites actifs, ce qui conduit à une diminution de

Chapitre II : Les inhibiteurs verts de corrosion

la vitesse de corrosion cathodique, anodique ou mixte, proportionnelle au pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. L'efficacité de ces agents est influencée, entre autres, par leur structure moléculaire et leur concentration [2].

Divers paramètres structuraux peuvent jouer un rôle déterminant dans l'efficacité des inhibiteurs, dont certains sont particulièrement notables :

- L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique, dépendant des différentes configurations possibles des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution.
- Le poids moléculaire des composés impliqués, évalué à des concentrations équivalentes. L'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines, nitriles ou mercaptans peut entraîner une amélioration de l'efficacité inhibitrice, phénomène attribué à l'effet inductif des groupements méthyle.
- La configuration moléculaire, particulièrement observée avec des composés tels que les sulfites et les amines aliphatiques. Certains chercheurs considèrent que la présence d'inhibiteurs réduit la surface du métal électro-chimiquement réactive.
- L'effet de synergie, qui résulte de l'action conjointe de deux inhibiteurs présents en solution. Dans ce contexte, l'efficacité inhibitrice est amplifiée comparativement à celle des deux inhibiteurs pris individuellement.

➤ Synthèse bibliographiques

- Au cours de la dernière décennie, de nombreuses recherches se sont penchées sur l'étude de l'inhibition de la corrosion des aciers dans milieu acide en utilisant des extraits de plantes. Parmi ces études, le résumé ci-dessous regroupe quelques travaux qui ont prouvé une efficacité suffisante comme inhibiteur vert de corrosion.
- En 2018, P. E. Alvarez *et al* ont étudié l'effet de l'extrait aqueux de plante *Rollinia occidentalis* comme inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu HCl à une concentration 1 M par la méthode gravimétrie qui a montré une efficacité maximale de 85,7 % [23].
- En 2018, A. Kanu a examiné l'impact de l'extrait aqueux de la plante *Cannon Amuricata* en tant qu'inhibiteur de corrosion pour les pipelines dans une solution de HCl 1M. Cette évaluation, réalisée à l'aide de la méthode de gravimétrie, a révélé une efficacité de 94,1 % [24].
- En 2019, Zahra Sanaei a utilisé l'extrait de fruit de *Rosa canina* comme inhibiteur de

Chapitre II : Les inhibiteurs verts de corrosion

la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M. L'efficacité de l'inhibiteur a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et test de polarisation potentiodynamique. Les résultats ont montré que l'efficacité maximale d'inhibition de la corrosion a atteint 86% [25].

- En 2019, Dehghani, A., G. Bahlakeh, et B. Ramezanzadeh ont étudié l'effet de l'inhibition de l'extrait de feuilles d'*eucalyptus* (ELE) sur la corrosion de l'acier doux dans la solution de HCl 1 M par spectroscopie d'impédance et test de polarisation. Les résultats de SIE ont montré une augmentation de l'efficacité d'inhibition de l'ordre de 88 % en utilisant 800 ppm d'ELE [26].
- En 2020, Thomas, A, *et al* ont évalué l'efficacité de l'extrait aqueux d'écorce de fruit de *Garcinia* (GIW) en tant qu'inhibiteur vert contre la corrosion de l'acier doux dans un milieu HCl. L'efficacité de l'inhibition est déterminée par la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques. Le GIW a démontré son efficacité en tant qu'inhibiteur, atteignant 87 % d'inhibition dans une solution de 1 M d'HCl à 303 K [27].
- En 2020, Dehghani, A, *et al* ont utilisé l'extrait aqueux des feuilles de *Ziziphora* comme inhibiteur écologique pour la corrosion d'acier doux dans un milieu acide de HCl 1 M. Cette étude a été évaluée par les méthodes d'analyses spectroscopiques et électrochimiques. Les essais ont montré que l'effet inhibiteur atteint les 93 % pour 800 ppm de l'extrait [28].
- En 2020, Berrissoul, A *et al* ont examiné l'effet de l'extrait de *Lavandula Mairei Humbert* (LM) comme inhibiteur vert de corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M par la méthode gravimétrique. L'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait jusqu'à 92% pour une concentration de 0,4 g/L à 303K [29].
- En 2020, Bidi, M.A., *et al*, ont étudié l'extrait de *tique Hyalomma* comme inhibiteur écologique contre la corrosion de l'acier au carbone dans une solution HCl 1 M en utilisant les méthodes de spectroscopie de polarisation et d'impédance électrochimique (EIS), les résultats ont montré une l'efficacité d'inhibition de 95% pour 3g/l d'inhibiteur [30].

Partie 2 : Généralité sur la famille des Asteraceae

II.2.1. Généralité sur la famille des Asteraceae

La famille des Asteraceae, dont le mot « aster » dérive du grec signifiant "étoile", en référence à la forme de la fleur, ce terme scientifique "Asteraceae" a été introduit par MARTYNOV en 1820, tandis que le nom "Compositae" (nom latin) a été proposé par GISEKE dès 1792 [31]. Elle est une des plus importantes parmi les Angiospermes, comptant environ 25 000 espèces réparties en 1600 genres [32].

Est une très grande famille de plantes dont font partie les marguerites, les pâquerettes, les tournesols et les dents-de-lion.



Figure II.1 : les plantes de la famille Asteraceae

En Algérie, cette famille est également bien représentée, avec environ 109 genres et plus de 408 espèces recensées dans le sol [33].

II.2.2. La classification des Asteraceae

D'après la classification établie par CRONQUIST en 1988, les Asteraceae sont classées parmi les dicotylédones, et elles constituent la seule représentante de l'ordre des Asterales [34].

Tableau II.1 : Position taxonomique de la famille des Asteraceae

| | |
|--------------------|-------------------------------|
| Règne | Plantae |
| Sous-règne | Tracheobionta |
| Embranchement | Spermaphytes |
| Sous-embranchement | Angiospermes |
| Classe | Magnoliopsida (Dicotylédones) |
| Sous-classe | Asterideae |
| Ordre | Asterales |
| Famille | Asteraceae |

II.2.3. Distribution géographique

Les plantes de la famille des Asteraceae se trouvent sur toute la surface de la terre, à l'exception de l'Antarctique, ce qui en fait une famille cosmopolite. Leur diversification est particulièrement marquée dans les régions sèches, telles que le bassin méditerranéen, le sud de l'Afrique, le Mexique, l'Amérique du Sud et le sud-ouest des États-Unis [35]. Elles s'adaptent bien aux régions tropicales et subtropicales semi-arides. En revanche, leur présence est limitée dans les forêts tropicales [36].



Figure II.2 : Carte de répartition géographique des plantes Asteraceae

Ce sont généralement des plantes herbacées érigées ou grimpantes, annuelles, bisannuelles ou pérennes, parfois des arbustes et plus rarement des arbres. Certaines peuvent développer un tubercule [37].

Les Asteraceae se distinguent par leur inflorescence en capitule. Chaque capitule comprend un réceptacle commun qui est entouré de bractées florales, généralement plate, sur lesquelles sont insérées, en ordre spiralé de la base au sommet : d'abord des bractées stériles vertes (parfois écailleuses, à crochets ou épineuses) formant un involucre, ensuite des petites bractées fertiles non vertes ou paillettes, axillant chacune une fleur. L'ensemble forme une fleur composée, ce qui justifie l'emploi du mot "Composées" pour désigner cette famille [38,39].

Selon Gaussen, les composées sont réparties en fonction de leurs fleurs en deux types : l'un ayant des fleurs à corolles ligulées et l'autre à corolles tubulées.

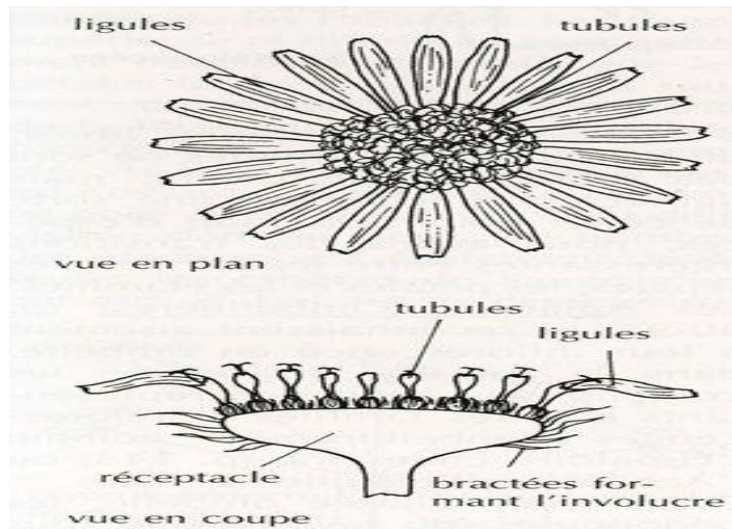


Figure II.3 : Schéma d'une fleur Asteraceae

II.2.5. Intérêt économique et thérapeutique

- ✓ **Intérêt économique :** la famille des Asteraceae compte principalement des espèces ornementales telles que les plantes, les dahlias, les chrysanthèmes et les gerberas. Cependant, elle comprend également d'autres espèces oléagineuses comme le carthame des teinturiers ou le safran des teinturiers (*Carthamus tinctorius*), ainsi que le tournesol (*Helianthus annuus*) dont l'huile végétale extraite de ces plantes est utilisée à des fins alimentaires, énergétiques ou industrielles [40, 41].
- ✓ **Intérêt thérapeutique :** Les propriétés biologiques attribuées aux Asteraceae sont très nombreuses, notamment des propriétés antitumorale, cytotoxique, immunosuppressive, antioxydante, antiacétylcholinestérase, antimicrobienne, antivirale, antifongique, leishmanicide, trypanocide, antipaludique, hépatoprotective, cytotoxique, larvicide, antiulcéreuse, antiinflammatoire, antinociceptive, antitussive, expectorante, antidiabétique et hémolytique [42-44].

II.2.6. La composition chimique

Peu d'études ont été menées sur la composition chimique de cette plante. Cependant, celles qui ont été réalisées ont révélé qu'elle est riche en divers phytoconstituants tels que les alcaloïdes, les saponines, les terpènes, les tanins, les flavonoïdes et les stéroïdes [45].

II.2.7. Métabolisme secondaire

Les métabolites secondaires se réfèrent à toutes les substances présentes dans un organisme qui ne sont pas directement impliquées dans les processus fondamentaux de la cellule vivante, tels que la croissance et le développement [46].

Chapitre II : Les inhibiteurs verts de corrosion

Ce sont des molécules organiques souvent complexes, synthétisées et accumulées en petites quantités par des plantes autotrophes. Ils sont très diversifiés et varient considérablement selon les espèces.

Ces métabolites peuvent jouer un rôle dans la défense contre les herbivores et dans les interactions entre les plantes et leur environnement [47]. Ils sont classés comme des métabolites secondaires, qui sont subdivisés en plusieurs catégories :

II.2.7.1. Les composés phénoliques

Les composés phénoliques constituent l'un des groupes les plus nombreux et largement distribués des substances dans le règne végétal, avec plus de 8000 structures phénoliques. Ils ont tous en commun la présence d'un ou de plusieurs cycles benzéniques (C6) portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles (OH) [48].

La structure des composés phénoliques naturels varie depuis les molécules simples (acides phénoliques simples) vers les molécules les plus hautement polymérisées (tanins condensés) [49].

II.2.7.2. Les saponines

Les saponines constituent une importante classe de métabolites secondaires d'origine végétale et animale, de masse moléculaire entre 600 à 2000 Daltons et de structure complexe [50].

Ce sont des molécules naturellement produites par les plantes, elles sont structurellement composées d'un squelette porteur d'un ou de plusieurs unités de sucres. Ils sont caractérisés par leurs propriétés tensioactives, car ils se dissolvent dans l'eau en formant des solutions moussantes [51].

II.2.7.3. Les flavonoïdes

Les flavonoïdes, également désignés sous le nom de composés polyphénoliques, se trouvent largement répandus à travers le règne végétal [52], constituant ainsi des métabolites secondaires majeurs des plantes. Ils jouent le rôle de pigments quasiment ubiquitaires, contribuant significativement à la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles [53].

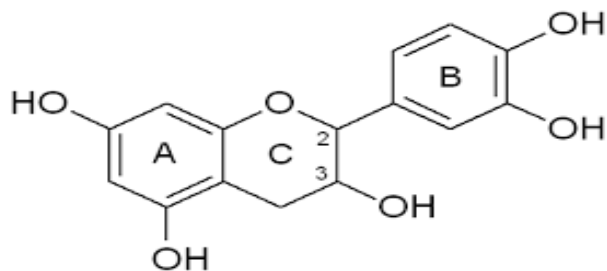


Figure II.4 : Structure de base des flavonoïdes

Chapitre II : Les inhibiteurs verts de corrosion

Les flavonoïdes possèdent tous un même squelette de base à quinze atomes de carbone, constitué de deux unités aromatiques, deux cycles en C_6 (A et B), reliés par un hétérocycle en C_3 [54].

II.2.7.4. Les alcaloïdes

Les alcaloïdes sont un groupe diversifié de complexes, d'origine naturelle, à caractère basique, présentant généralement une intense activité pharmacologique et trouvés dans environ 20 % des espèces végétales [55].

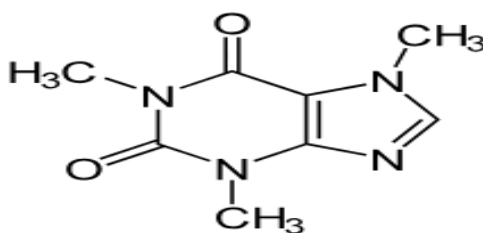


Figure II.5 : Structure de base d'alcaloïde

II.2.7.5. Les tanins

Les tanins sont définis comme étant des composés phénoliques de poids moléculaire élevé. Ce sont des substances d'origine végétale non azotées, de structure polyphénolique, solubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone, peu solubles dans l'éther. Sont répandus, particulièrement, dans les tissus âgés ou d'origine pathologique. Il y a deux types de tanins différents par leur structure aussi bien que par leur origine biogénique ; les tanins hydrolysables sont les tanins galliques et tanins Les tanins condensés sont non hydrolysables ou les tanins catéchiques [56,57].

II.2.7.6. Les terpènes

Les terpènes sont des hydrocarbures naturels, de structure soit cyclique soit à chaîne ouverte : leur formule brute est $(C_5H_x)_n$ dont le x est variable en fonction du degré d'insaturation de la molécule et n peut prendre des valeurs (1-8) sauf dans les polyterpènes qui peuvent atteindre plus de 100. La molécule de base est l'isoprène de formule C_5H_8 [58].

II.2.7.7. Les stérols

Un stérol est un lipide possédant un noyau de stérane dont le carbone 3 est porteur d'un groupe hydroxyle [59]. Ce sont des dérivés des phytostérols, qui sont des composés naturellement présents dans la fraction lipidique des plantes. Ils ne sont pas synthétisés par l'homme et l'animal et ne peuvent être apportés que par l'alimentation [53].

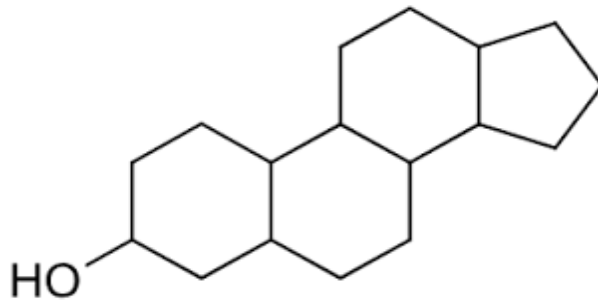


Figure II.6 : Structure de base des stérols

Chapitre III:
Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Dans le but de la valorisation des extraits de plante comme un inhibiteur vert de corrosion des aciers dans des milieux acides, nous avons choisi une plante de la famille des Asteraceae.

Dans la première partie, une investigation phytochimique a été réalisée sur cette plante pour choisir l'extrait riche en composé organique avant d'étudier l'efficacité inhibitrice de corrosion.

Dans la deuxième partie, concerne l'étude de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de la plante de la famille des Asteraceae contre la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1 M. Cette étude fait appel à la mesure gravimétrique à différentes concentrations et à différentes températures, sans oublier le temps d'immersion. Enfin, l'adsorption est mise en évidence par l'application de plusieurs modèles d'isothermes. L'étude de l'état de surface de l'acier avant et après inhibition a confirmé le processus de l'inhibition.

III.2. Etude phytochimique des extraits de plante

III.2.1. Extraction de la matière végétale

L'obtention des extraits de la plante a été réalisée par une méthode d'extraction de type solide-liquide (une macération à froid) dont la matière végétale est émergée totalement dans les solvants adéquats.

- **Macération à froid** : est un procédé qui consiste à laisser séjourner une plante dans un solvant à froid pour en extraire les composés solubles (arômes, principes actifs). Cette technique préserve les espèces chimiques fragiles car elle est pratiquée à froid, mais elle n'est pas toujours aussi efficace que les techniques qui utilisent le chauffage.

330 g de matière végétale (les tiges et les feuilles) séchée et coupée en petits morceaux subit une macération dans trois solvants de polarité différente et croissante bien choisis pour cette extraction : 650 ml de n-hexane, puis, 595 ml de chloroforme et à la fin 1200 ml d'éthanol pendant 24 h pour chaque solvant sans renouvellement de la plante.

La macération dans des solvants de polarité croissante vise à extraire différents composés de la matière végétale, car certains composés sont plus solubles dans des solvants particuliers en raison de leurs propriétés chimiques.

Chapitre III: Matériels et méthodes

Les trois extraits obtenus sont filtrés en utilisant un papier filtre pour éliminer les particules solides, puis concentrés en évaporant le solvant à l'aide d'un rotavapeur sous pression réduite.

Les extraits secs obtenue sont récupérés dans des flacons.

Le protocole suivi figure dans les photos ci-dessous :



Figure III.1 : Macération à froid.



Figure III.2 : Filtration.

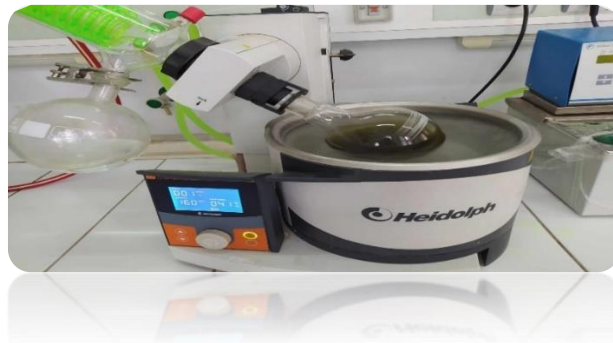


Figure III.3 : Distillation sous vide.

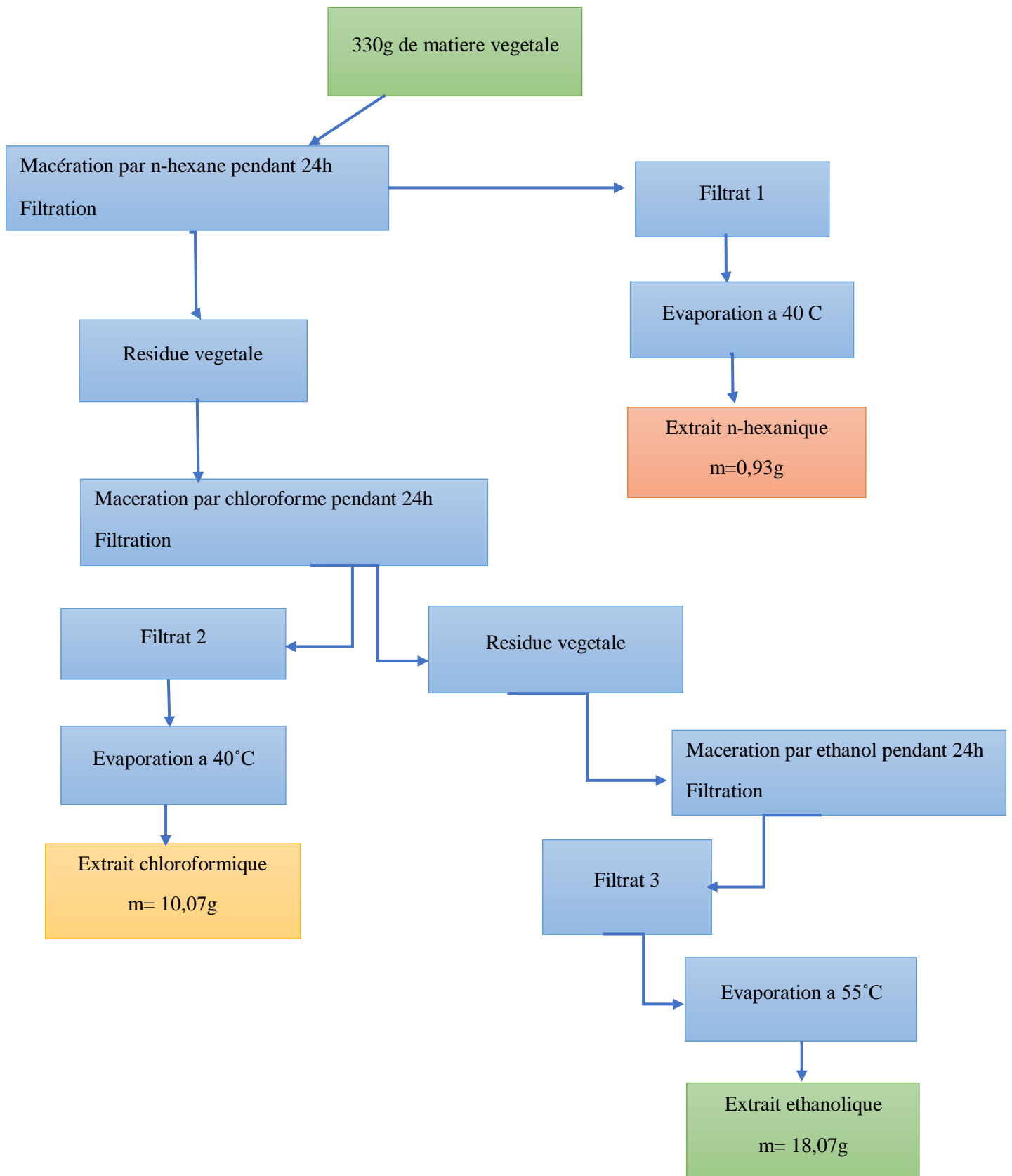


Figure III.4 : Le schéma du protocole d'extraction

III.2.2. Méthode de caractérisation

III.2.2.1. Analyse qualitative

- **Le screening phytochimique** est un procédé qualitatif qui identifie la présence de différentes familles de composés chimiques dans un échantillon végétal donné. Les tests de caractérisation reposent soit sur la formation de complexes insolubles en utilisant les réactions de précipitation, soit sur la formation de complexes colorés grâce à des réactions de coloration.

Dans le but de caractériser les deux extraits ainsi que la plante, deux méthodes de screening différentes ont été effectuées.

1) Screening photochimie des extraits

Dans des tubes à essais, une petite quantité de chaque extrait a été solubilisée dans 2 ml d'EtOH 96 °.

➤ **Différentes classes recherchées**

a) Détection des flavonoïdes (test de Shinoda)

Le test consiste à ajouter 5 ml d'éthanol à une petite quantité d'extrait, puis quelques gouttes d'HCl concentré et 0,5 g de copeau de magnésium. La présence des flavonoïdes fera virer la solution vers une couleur rose ou magenta [60].

b) Détection des alcaloïdes

Les alcaloïdes ont été caractérisés à partir du réactif de Wagner, 1.5 ml de HCl est ajouté à l'extrait puis le tout est filtré, quelques gouttes de réactif de Mayer sont ensuite ajoutées au filtrat recueilli. L'apparition d'un précipité brun indique la présence d'alcaloïdes [61].

c) Détection des tannins :

Une solution de $FeCl_3$ diluée à 5 % dans de l'éthanol est ajoutée à un tube à essai qui contient une quantité de l'extrait et d'eau. L'apparition d'une couleur verte indique la présence des tannins [62].

d) Détection des terpènes

Dans un tube à essai contenant une quantité de l'extrait, sont ajoutées 0.5 ml de chloroforme et 0.5 ml d'anhydride acétique. Après dissolution, il est ajouté 1 ml d'acide sulfurique concentré. La réaction est effectuée à froid. La formation d'un anneau rouge brunâtre ou violet traduit la présence des terpènes [61].

e) Détection des Saponosides (test de la mousse)

Dans un tube à essai, une quantité de bicarbonate de sodium et d'eau est ajoutée à quelques milligrammes d'extrait, le mélange est ensuite agité. La présence de Saponosides se manifeste par l'apparition d'une mousse sous la forme d'alvéoles de miel stables [63].

f) Détection des stérols (test de Salkowski)

La mise en évidence des stérols se fait en ajoutant 2 ml de chloroforme dans quelques milligrammes de l'extrait, puis 2 ml de H_2SO_4 concentré. Le mélange est secoué puis laissé au repos quelques minutes. L'apparition de la couleur rouge dans la couche chloroforme indique la présence des stérols [61].

g) Détection des anthraquinones

Une solution chloroforme/éther de pétrole est préparée dans les proportions (1 :1). Quelques millilitres de la solution précédente sont ajoutés à un tube à essai qui contient déjà une quantité de l'extrait, puis quelques gouttes de NaOH sont ajoutées. L'apparition d'une couleur rouge indique la présence des Anthraquinones [64].

2) Screening phytochimique de la partie aérienne de la plante

Dans cette étape, une extraction solide-liquide (macération à froid) a été effectuée pour les tiges de la plante étudiée en utilisant différents solvants de polarité de croissance.

➤ **Préparation des extraits**

• Préparation de l'extrait hydro-éthanolique (HA)

Dans un bécher, on met 2 g de la matière végétale concassée avec 50 ml de mélange éthanol/eau (40/10) et on laisse pendant 24 h. Après la filtration, on obtient une solution d'extrait hydro-éthanolique.

• Préparation de l'extrait chloroformique (C)

Un autre bécher qui contient 2 g de matière végétale et 25 ml de chloroforme et on laisse pendant 24h. après la filtration, une solution d'extrait chloroformique a été obtenue.

• Préparation de l'extrait étherique (E)

Le 3^{ème} bécher contient 2 g de matières végétales et 15 ml d'éther de pétrole. 10 min après, on filtre et on obtient une solution d'extrait étherique.

• Préparation de l'extrait sulfurique (S)

0,2 g de matière végétale sont mis dans un bécher en ajoutant 5 ml d'acide sulfurique et on laisse 2 minutes seulement, puis filtré. Une solution d'extrait sulfurique a été obtenue.

➤ **Différentes classes recherchées**

a) Flavonoïdes

La mise en évidence des flavonoïdes dans l'extrait hydro-éthanolique est réalisée par l'ajout de 0,5 ml d'HCl concentré et des copeaux de magnésium (Mg) à 2 ml de l'extrait testé. En laissant réagir, la présence d'une coloration rouge pourpre (flavonols), ou d'une coloration rouge violacée (flavonones et flavonols) indique la présence des flavonoïdes [65].

b) Tannins

Dans 2 tubes, chacun contenant 2 ml de l'extrait hydro-éthanolique, quelques gouttes de gélatine à 1 % ont été ajoutées dans le premier tube, et quelques gouttes de chlorure ferrique ($FeCl_3$, 1 %) dans le second. L'apparition d'une couleur bleu noir indique la présence des tannins galliques, et qui vire vers le brun verdâtre montre la présence des tannins catéchiques dans l'extrait, avec observation d'un précipité pour le test de gélatine [66].

c) Anthraquinones

À 2 ml de l'extrait chloroformique, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH, 10 %). L'apparition d'une couleur rouge dans la phase aqueuse indique un test positif [67].

d) Alcaloïdes

On met 2 ml de l'extrait de l'acide sulfurique dans 2 tubes à essai, auxquels le 1^{er} est un témoin, 5 gouttes de réactif de Mayer pour le deuxième. La présence des alcaloïdes est révélée par l'apparition de précipités blancs jaunâtres avec le test de Mayer [68].

e) Saponines

Une décoction a été préparée à partir d'un échantillon finement broyé de la plante (5 g) dans 50 ml d'eau distillée. Après une ébullition de 30 min, la solution est refroidie et filtrée et 5 ml de filtrat est prélevé et introduit dans un tube à essai qui a été bien agité verticalement pendant 15 secondes et laissé reposer pendant 15 minutes. La formation de 1 à 2 cm de mousse indique la présence des saponines [69].

f) Stérols et terpènes

La mise en évidence des stérols et terpènes est réalisée en suivant les étapes suivantes : 50 ml du mélange EtOH/H₂O sont ajoutés à une quantité de 2 g de poudre végétale. Après 24 heures, la solution est filtrée et évaporée non à sec à une température de 50 degrés. Ensuite, 25 ml de cyclohexane sont ajoutés à la solution.

Dans une ampoule à décantation, on sépare les deux phases et on procède à l'évaporation à sec de la phase cyclohexanique. L'extrait résultant est ajouté à 7,5 ml de chloroforme.

4 ml de la solution chloroformique sont répartis en deux tubes à essai, 3 ml d'anhydride acétique est ajouté dans l'un des tubes et 3 gouttes d'acide acétique dans l'autre. Avec l'ajout de 3 gouttes d'acide sulfurique dans les deux tubes. L'observation d'une couleur rouge indique la présence des terpènes alors que, l'apparition d'une couleur bleu-vert indique la présence des stéroïdes [70].

III.2.2.2. Analyse quantitative

a) Dosage des polyphénols totaux

La teneur en polyphénols totaux dans les extraits éthanoliques et chloroformiques de la plante est déterminée par la méthode de Folin-Ciocalteu décrite par (Talbi *et al.*, 2015) [71] avec quelques modifications.

Dans des tubes à essai, un volume de 200 µl des solutions de différents extraits diluées dans l'éthanol (1 mg/ml pour l'extrait éthanolique et 3 mg/ml pour l'extrait chloroformique) est mélangé avec 1 ml du réactif de Folin-Ciocalteu dilué dans l'eau distillée (1 : 9) et 800 µl d'une solution aqueuse de carbonate de sodium 7,5 % sont additionnés. Les tubes sont conservés à l'obscurité, à température ambiante. Après 2 h, l'absorbance a été mesurée à 765 nm contre un blanc qui contient de l'éthanol.

L'acide gallique est utilisé comme standard pour établir une courbe d'étalonnage permettant de calculer la concentration des polyphénols totaux des extraits. Des concentrations de l'acide gallique variant de [0-0,25] mg/ml sont utilisées dans cette démarche.

Tableau III.1 : Les valeurs d'absorbance de l'acide gallique.

| | | | | | | | |
|-----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C (mg/mL) | 0 | 0,007 | 0,015 | 0,031 | 0,062 | 0,125 | 0,25 |
| Abs (nm) | 0,06 | 0,123 | 0,219 | 0,383 | 0,713 | 1,299 | 2,637 |

La teneur de polyphénol a été exprimée par la relation suivante :

$$\text{*Teneur en polyphénols* \% = \frac{C \times V}{M} * 100}$$

D'où : C: concentration d'acide gallique (mg/ml).

V: volume de solution d'extrait (ml).

M: masse d'extrait (g) .

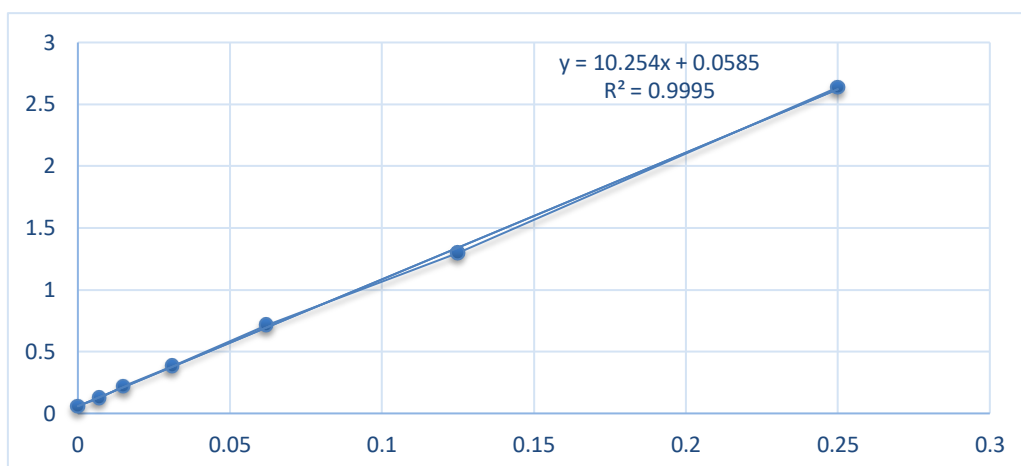


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage d'acide gallique.

b) Dosage des flavonoïdes totaux

La teneur des flavonoïdes totaux pour les deux extraits a été déterminée par la méthode de trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$) décrite par (Lin *et al.*, 2007) avec quelques modifications [72].

Dans des tubes à essai, 50 μ l d'une solution hydro-éthanolique d' $AlCl_3$ (10 %) est ajoutée à 1 ml des extraits dilués dans éthanol (0.5 mg/ml d'extrait chloroformique et éthanolique), et par la suite 50 μ l d'une solution éthanolique d'acétate de sodium (1 M) et 1,4 ml d'eau distillée sont additionnés. Les tubes sont conservés à l'obscurité, à température ambiante. Après 1 h, l'absorbance a été mesurée à 420 nm contre un blanc qui contient de l'éthanol.

La quercétine (0 - 30 μ g/ml) a été utilisée comme standard pour établir la courbe d'étalonnage permettant de calculer la concentration équivalente des flavonoïdes totaux des extraits.

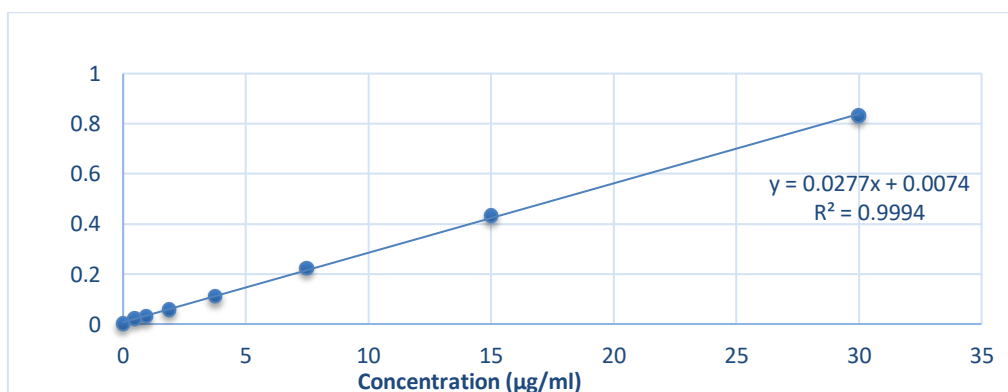


Figure III.6 : Courbe d'étalonnage de la quercétine.

III.2.2.3. Analyse spectroscopique

a) Analyse par UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode d'analyse et d'identification des espèces chimiques ainsi que de la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon. Cette technique utilise un spectrophotomètre pour mesurer l'absorption dans le domaine UV-visible, due au passage d'un niveau électronique à un autre d'énergie supérieure, avec un changement des niveaux de vibration et de rotation. Pendant ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure.

Les spectres UV-Vis montrent l'absorbance de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde du rayonnement, représentée sur l'axe des abscisses. Les solvants utilisés pour la dilution des extraits sont l'éthanol et le chloroforme.

b) Analyse par FTIR-ATR

La spectroscopie FTIR est particulièrement adaptée à l'analyse des éléments organiques et de certains éléments inorganiques, car elle fournit des informations sur les liaisons chimiques et les structures moléculaires. En effet, chaque molécule absorbe la lumière infrarouge à des longueurs d'onde spécifiques à ses modes vibrationnels. L'analyse du spectre infrarouge permet ainsi d'identifier la composition moléculaire de divers types d'échantillons, qu'ils soient solides ou liquides.

L'accessoire ATR en diamant permet d'analyser la plupart des échantillons sans nécessiter de préparation particulière. De plus, il permet d'enregistrer des spectres infrarouges à différentes températures, comprises entre 20 et 200 °C, et offre la possibilité d'effectuer des mesures en polarisation.

III.3. Étude gravimétrique

La méthode que nous avons employée est une technique classique pour suivre la vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu acide en présence et en absence d'inhibiteur. Elle implique de mesurer la perte de poids d'un objet après exposition à une condition spécifique, telle que la corrosion. En pesant l'objet avant et après cette exposition, nous pouvons comparer les deux poids afin d'évaluer la quantité de matière perdue et ainsi déterminer l'efficacité des mesures de protection contre la corrosion mises en place.

III.3.1. Préparation des échantillons

Pour étudier l'efficacité inhibitrice de notre extrait de plante sur l'acier de type API 5 L X60, qui est couramment utilisé dans l'industrie pétrolière et gazière en raison de ses excellentes propriétés mécaniques, de sa résistance à la corrosion et de sa soudabilité, nous avons préparé les surfaces métalliques en les polissant. À l'aide d'une fraiseuse verticale et

d'une polisseuse mécanique avec du papier abrasif de différentes granulométries de carbure de silicium (SiC) : 80, 250, 400, 800, 1000, 1200 et 2000, nous avons obtenu des surfaces lisses et réfléchissantes. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage, nous avons mesuré les dimensions par un pied à coulisse pour calculer ensuite la surface et pesé les échantillons pour enregistrer leur masse initiale.



Figure III.7 : Polisseuse mécanique.

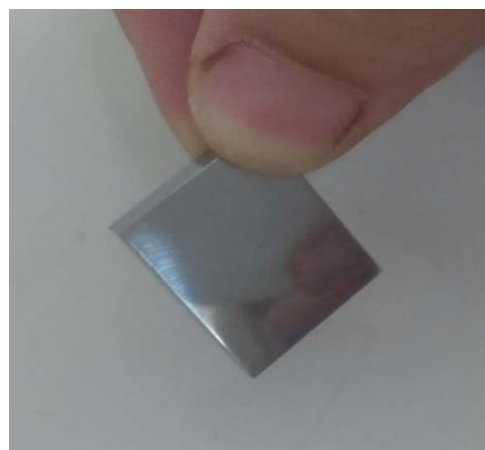


Figure III.8: Échantillons après polissage.

III.3.2. Préparation des solutions

a) Solution corrosive

On a préparé une solution de HCl 1 M à partir d'une solution commerciale concentrée de HCl.

Tableau III.2 : Les propriétés physico-chimiques d'acide chlorhydrique.

| | |
|-----------------------|-------------------------|
| Forme brute | HCl |
| Densité | 1.190 g/cm ³ |
| Masse molaire | 36.46 g/mol |
| P.P | 36.5% |
| Volume prélève | 83 ml |

b) Solution inhibitrice

Nous avons préparé une solution mère de 3g (3000 ppm) d'extrait éthanolique dans 1 litre de l'eau distillée après on a préparé des solutions filles avec différentes concentrations (800ppm/1000ppm/1200ppm/1400ppm).

III.3.3 Le choix de temps d'immersion

Pour valoriser notre extrait comme inhibiteur vert de corrosion sur l'acier X60 dans le milieu HCl 1M, il faut d'abord connaître la vitesse optimale de la corrosion de l'acier X60 dans le milieu agressif sans inhibiteur.

Nous avons effectué des tests à différentes durées d'immersion, notamment 1h, 2h, 3h et 4h, à température de 20 °C.

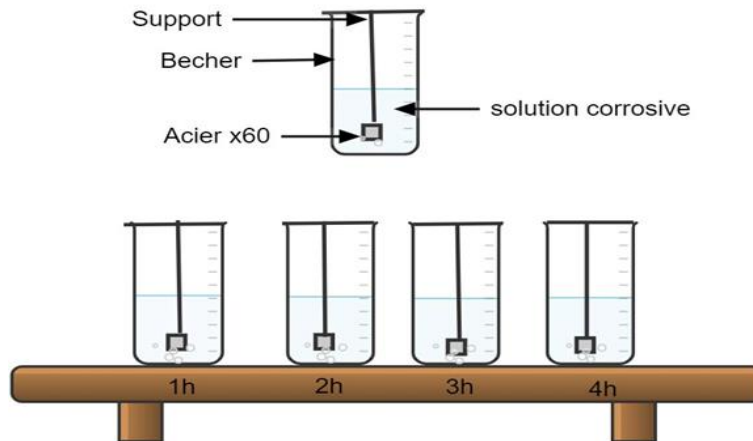


Figure III.9 : dispositif expérimental (sans inhibiteur).

III.3.4. Etude de l'efficacité inhibitrice de l'extrait pour l'acier a différentes concentrations

Afin de déterminer la concentration critique de notre extrait, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier X60 en milieu HCl 1M par différent concentration (800ppm/1000ppm/1200ppm/1400ppm) après 2h d'immersion a différents température (20°C, 30°C, 40°C).

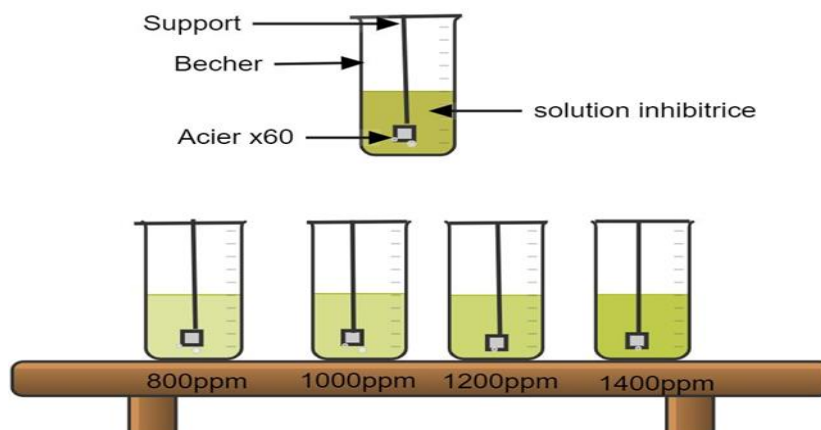


Figure III.10 : Schéma du dispositif expérimental de test de gravimétrie pour la perte de masse en présence d'un inhibiteur.

III.4. Isotherme d'adsorption

A. Modèle d'isotherme adapté à l'adsorption des extraits

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques s'explique par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption jouent donc un rôle crucial en aidant à déterminer le mécanisme d'adsorption de ces composés sur la surface métallique. Les variations de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'inhibiteur peuvent généralement être décrites par l'une des trois isothermes classiques : Langmuir, Freundlich ou Temkin [73].

a) Isotherme de Langmuir

Ce modèle suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule [74]. 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 ($0 < \theta < 1$).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

θ : Taux de recouvrement.

C : La concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

K : La constante d'équilibre du processus d'adsorption.

b) Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [75]. L'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante :

$$\log\theta = \log K + \alpha \log C$$

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

c) Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin est caractérisé par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [76]. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \log(KC)$$

B. Paramètres thermodynamiques

L'enthalpie libre d'adsorption et la constante d'adsorption K_{ads} sont des grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier et qui sont reliés par la relation suivante [77] :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(C_{eau} * K_{ads})$$

Où R est la constante des gaz, T la température absolue et C_{eau} est la concentration en eau exprimée en $mg.L^{-1}$ avec une valeur approximative de 10^6 .

Les valeurs de l'enthalpie d'adsorption standard (ΔH°_{ads}) ont été obtenues à partir de l'équation de Van't Hoff [78]:

$$\frac{\delta \ln k_{ads}}{\delta T} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT^2}$$

Cette équation peut être réécrite comme suit :

$$\ln k_{ads} = \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + I$$

Où I est la constante d'intégration.

L'entropie d'adsorption standard ΔS°_{ads} peut être calculée à partir de l'équation thermodynamique de Gibbs – Helmholtz ci-dessous [79] :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads}$$

Chapitre IV:
Résultats et discussion

IV.1. Etudes phytochimie des extraits de plante

IV.1.1. Le rendement d'extraction

Le rendement d'extraction est défini comme le rapport entre la masse d'extrait sec obtenue et la masse de plante végétale traitée. Calculer par l'équation suivante :

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

D'où :

- m expérimentale : la masse d'extrait sec
- m théorique : masse de la matière végétale traitée.

Tableau IV.1 : Le rendement d'extraction

| Extrait | Masse (g) | Rendement d'extraction |
|------------------------|-----------|------------------------|
| <i>n</i> - hexanolique | 0.93 | 0.28% |
| Chloroformique | 10.07 | 3,05% |
| Ethanolique | 18.07 | 5,48% |

Les résultats du tableau montrent que les extraits chloroformique et éthanolique obtenus ont un rendement d'extraction plus élevé par rapport à l'extrait *n*-hexanolique qui a un rendement très faible.

Les rendements d'extraction varient en fonction de la nature et des caractéristiques physico-chimiques des solvants utilisés ainsi que de leur polarité.

IV.1.2. Le criblage phytochimique

Pour mettre en évidence la présence ou l'absence de certains métabolites secondaires, nous avons conçu des tests physico-chimiques qualitatifs spécifiques. Ces tests se basent sur des réactions de coloration et de précipitation observées sur les deux extraits (chloroformique et éthanolique) ainsi que sur la plante étudiée.







Les résultats du screening phytochimique sont regroupés dans le tableau ci-dessus :

(+++): Forte présence

(++): Présence moyenne

(+): Faible présence

Tableau IV.2 : Résultat du screening d'extrait éthanolique.

| Test | Remarque | Résultat | Observation |
|---|--|----------|---|
| Test de Shinoda (flavanoïde) | Présence d'une coloration (rose scarlet) | + |  |
| Détection des alcaloïdes | Coloration brune Présence d'un précipité | +++ |  |
| Détection des terpènes | Coloration et formation d'un anneau rouge brunâtre | +++ |  |
| Détection des saponines | Formation d'une mousse | +++ |  |
| Teste de Salkowski (détection des stérols) | L'apparition d'une couleur rouge | +++ |  |
| Détection des anthraquinones | Coloration rouge | + |  |

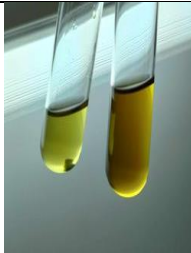




| | | | |
|--|---|----|---|
| Détection des tanins (Tanins catéchiques) | Présence d'une coloration bleu verdâtre | ++ |  |
|--|---|----|---|

Tableau IV.3 : Résultat du screening d'extrait chloroformique.

| Teste | Remarque | Résultats | Observation |
|---------------------------|---|-----------|---|
| Détection des flavonoïdes | Présence d'une coloration rouge crimson | +++ |  |
| Détection des alcaloïdes | L'apparition d'un précipité rouge | + |  |
| Détection des terpènes | Coloration rouge indique une formation des anneau rouge | +++ |  |
| Détection des stérols | Présence d'une couleur rouge intense dans la couche chloroforme | +++ |  |

Chapitre IV: Résultats et discussion





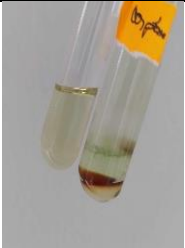


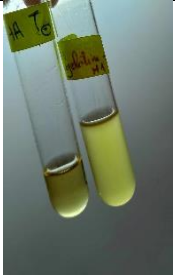



| | | | |
|----------------------------------|---------------------------------|----|---|
| Détection des anthraquinones | Apparition d'une couleur rouge | + |  |
| Détection des tanins catéchiques | Présence d'une coloration verte | + |  |
| Détection des saponines | Formation d'une mousse | ++ |  |

Tableau IV.4 : Résultat du screening phytochimique de la plante.

| Teste | Remarque | Résultat | Observation |
|--------------------------|------------------------------------|----------|---|
| Détection des flavonoïde | Faible coloration rouge pale | + |  |
| Détection des terpènes | L'observation d'une couleur rouge | +++ |  |
| Détection des stérols | Apparition d'une couleur bleu-vert | +++ |  |

Chapitre IV: Résultats et discussion

| | | | |
|----------------------------------|---|-----|---|
| Détection des alcaloïdes | Présence d'un précipité blanc dans la 1 ^{er} phase | +++ |  |
| Détection des tanins galliques | Incolore | - |  |
| Détection des tanins catéchiques | Coloration brun verdâtre | +++ |  |
| Détection des saponines | Formation d'une mousse | +++ |  |
| Détection des anthraquinones | Une faible coloration rouge | + |  |

Les résultats ont révélé une forte présence d'alcaloïdes, de terpènes, de stérols et de saponines dans l'extrait éthanolique et dans la plante, avec une faible présence de flavonoïdes.

En revanche, l'extrait chloroformique a montré une forte présence de flavonoïdes, ainsi que de terpènes et de stérols.

Une forte présence des tanins catéchiques a été observée dans la plante, mais leur présence est faible dans les deux extraits obtenus.

Les résultats indiquent que les extraits de cette plante de la famille des Asteraceae sont riches en composés azotés et oxygénés, ce qui pourrait être un bon inhibiteur vert de corrosion.

IV.1.3. Dosages totaux des polyphénols

La teneur des polyphénols présents dans les deux extraits éthanolique et chloroformique a été évaluée par la spectrophotométrie UV/vis à 765nm. Une courbe d'étalonnage d'acide gallique comme référence a été établie en utilisant différentes concentrations, ce qui a permis d'estimer la teneur en composés phénoliques de l'extrait. La quantité de polyphénols totaux est calculée à partir de l'équation de régression de la gamme d'étalonnage.

$$Y = 10,254X + 0,0585$$

Les valeurs obtenues sont exprimées en mg d'équivalent d'acide gallique par mg d'extrait.

Tableau IV.5 : Les résultats de dosage des polyphénols totaux.

| Extrait | Ethanolique | Chloroformique |
|---|-------------|----------------|
| Quantité des polyphénols totaux en mg EGA/g d'extrait | 200 | 30 |

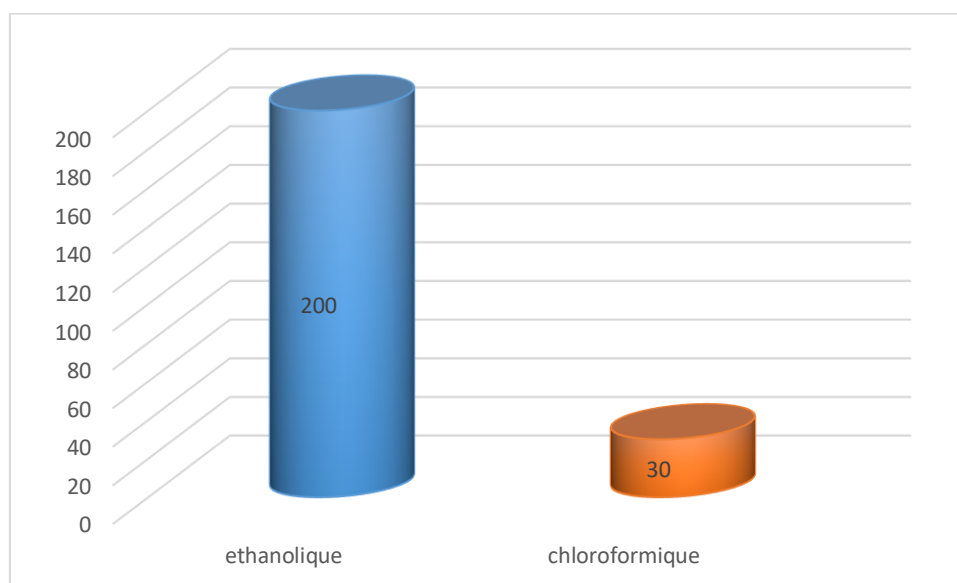


Figure IV.1 : diagramme représente la teneur en polyphénols en mg EGA/g d'extrait

Selon les résultats représentés dans le diagramme, l'extrait éthanolique est beaucoup plus riche en polyphénols avec une teneur plus élevée à 200 mg EAG/g d'extrait par rapport à

l'extrait chloroformique qui est faiblement riche en polyphénols avec une teneur à 30 mg EAG/g d'extrait.

IV.1.4. Dosage des flavonoïdes

Le dosage des flavonoïdes totaux pour les deux extraits de la plante a été réalisé selon la méthode du trichlorure d'aluminium (AlCl₃) et évalué par la spectrophotométrie UV/VIS à 420 nm.

Une courbe d'étalonnage de la quercétine a été établie comme un standard qui permet d'estimer la teneur en flavonoïdes. Cette dernière a été déterminée par l'équation de régression linéaire de la courbe d'étalonnage de la quercétine :

$$Y = 0.0277X + 0.0074$$

Les valeurs obtenues sont exprimées en µg équivalent de la quercétine par mg d'extrait.

Tableau IV.6 : Les résultats de dosage des flavonoïdes totaux .

| Extrait | Ethanolique | Chloroformique |
|---|-------------|----------------|
| Quantité des flavonoïdes totaux en µg EQ/mg d'extrait | 33,18 | 57,08 |

Les résultats sont exprimés dans le diagramme suivant :

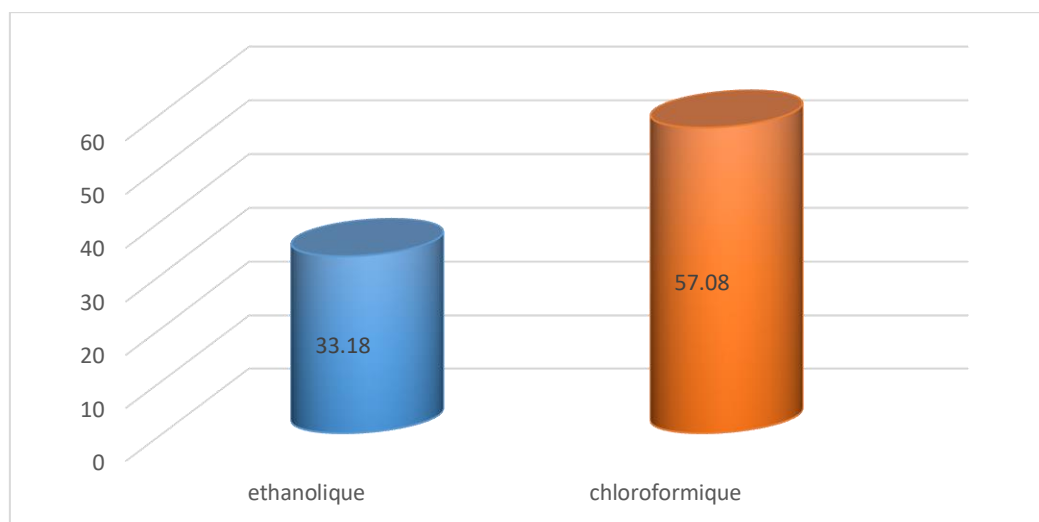


Figure IV.2 : Diagramme représentant la teneur des flavonoïdes en µg EQ/mg d'extrait.

Les résultats du diagramme montrent que l'extrait chloroformique possède la plus haute teneur en flavonoïdes (57,08 µg EQ/mg d'extrait) par rapport à l'extrait éthanolique (33,18 µg EQ/mg d'extrait). Cela peut confirmer la présence des flavonoïdes méthoxyles dans l'extrait chloroformique.

Les résultats du dosage indiquent que l'extrait éthanolique présente une teneur plus élevée en polyphénols par rapport aux flavonoïdes, suggérant la présence d'autres polyphénols tels que les stérols et les tanins catéchiques. Cependant, l'extrait chloroformique révèle une teneur plus élevée en flavonoïdes par rapport aux polyphénols, ce qui pourrait indiquer la présence des stérols et des flavonoïdes méthoxyles.

Ces observations suggèrent que les deux extraits pourraient avoir des compositions chimiques différentes en termes de composés phénoliques, ce qui pourrait avoir une efficacité inhibitrice différente.

IV.1.5. Interprétation des spectres

IV.1.5.1. Spectroscopie U.V d'extrait éthanolique

Les résultats de l'analyse spectroscopique UV-Vis sont en accord avec les composés identifiés par l'analyse phytochimique. Les longueurs d'onde caractéristiques et les valeurs d'absorbance observées sont les suivantes :

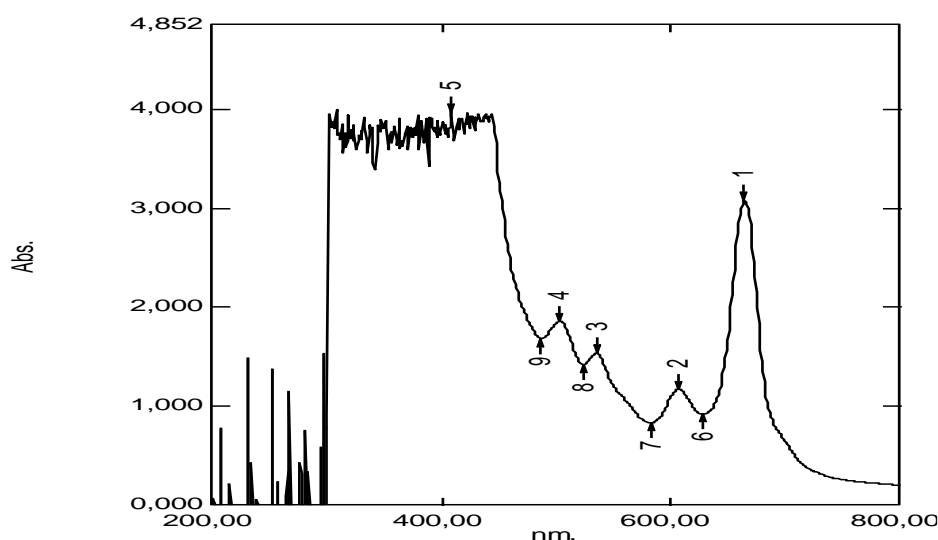


Figure IV.3 : Spectre UV-visible de l'extrait éthanolique.

*301.00 nm (Absorbance: 1.579) : Cette longueur d'onde correspond typiquement à la présence de polyphénols et de flavonoïdes. Ces composés possèdent des cycles aromatiques avec des groupes hydroxyles qui absorbent fortement dans la région 280-320 nm. La forte absorbance indique une concentration élevée de ces composés dans l'extrait .

*664.00 nm (Absorbance: 0.037) : Ce pic faible peut indiquer la présence de pigments tels que les chlorophylles, bien que leur concentration soit faible dans l'extrait.

*606.00 nm (Absorbance: 0.188) et 628.00 nm (Absorbance: 0.152) : Suggèrent la présence de pigments ou de composés aromatiques.

*534.00 nm (Absorbance: 0.248) et 503.00 nm (Absorbance: 0.295) : Peuvent être associés à

des anthocyanines ou d'autres flavonoïdes colorés.

*583.00 nm (Absorbance: 0.149) : Peut indiquer la présence de composés tels que les anthocyanines ou d'autres flavonoïdes colorés. Cependant, ils pourraient également être associés à la présence d'alcaloïdes.

IV.1.5.2. Spectroscopie U.V d'extrait chloroformique

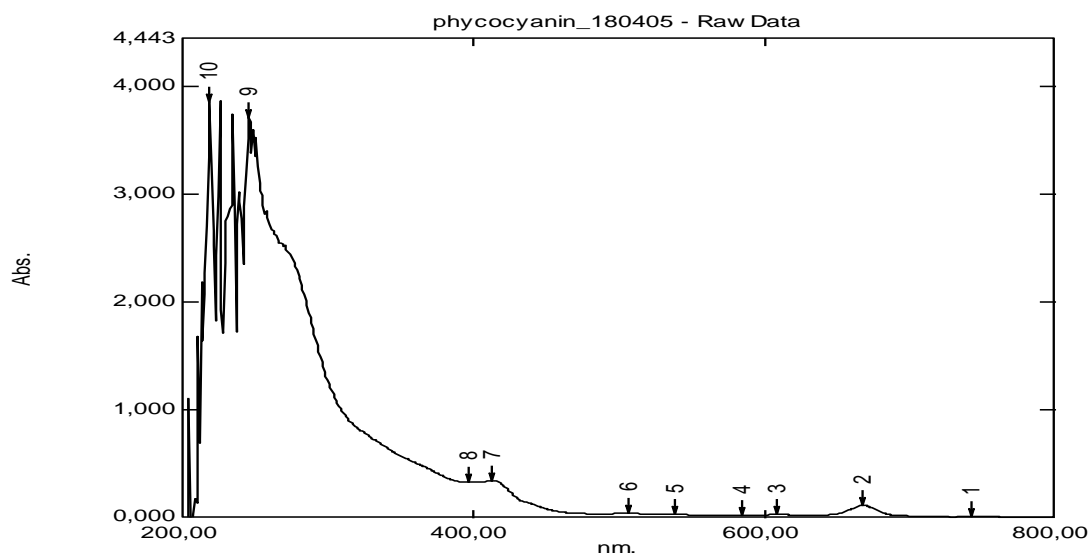


Figure IV.4 : Spectre UV-visible de l'extrait chloroformique

- 743 nm (Absorbance :0.006) : Cette longueur d'onde suggère la présence de chlorophylles, qui sont des pigments photosynthétiques courants dans les plantes.
- 668 nm (Absorbance: 0.111) et 609 nm (Absorbance: 0.029) : Ces longueurs d'onde indiquent également la forte présence de chlorophylles a et autres pigments associés.
- 585 nm (Absorbance: 0.019) : Cette absorption est indicative de la présence de certains caroténoïdes et d'anthocyanines, qui sont des pigments responsables des couleurs vives dans les plantes.
- 538 nm (Absorbance: 0.035) et 506 nm (Absorbance: 0.041) : Ces longueurs d'onde révèlent une absorption typique des caroténoïdes, des pigments qui jouent un rôle dans la photosynthèse et offrent des propriétés antioxydantes.
- 413 nm (Absorbance: 0.341) : Cette forte absorption est très probablement due à la présence de flavonoïdes, qui sont des polyphénols connus pour leurs propriétés antioxydantes .
- 397 nm (Absorbance: 0.334) : Cette longueur d'onde indique également une forte présence de flavonoïdes, correspondant à la région d'absorption caractéristique des flavonoïdes et des polyphénols.
- 245 nm (Absorbance: 3.710) et 218 nm (Absorbance: 3.851) : Ces longueurs d'onde

avec une très forte absorption sont indicatives de structures aromatiques conjuguées, suggérant la présence de composés phénoliques et probablement des alcaloïdes.

IV.1.5.3. Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, la mise en évidence des fonctions chimiques présentes dans les extraits utilisés.

L'analyse des extraits, séché a l'air libre, des extraits étudiés éthanolique, chloroformique a donné plusieurs bandes de longueur d'ondes différentes selon le groupe fonctionnel correspondant. Les figures **IV.5-IV.6**.

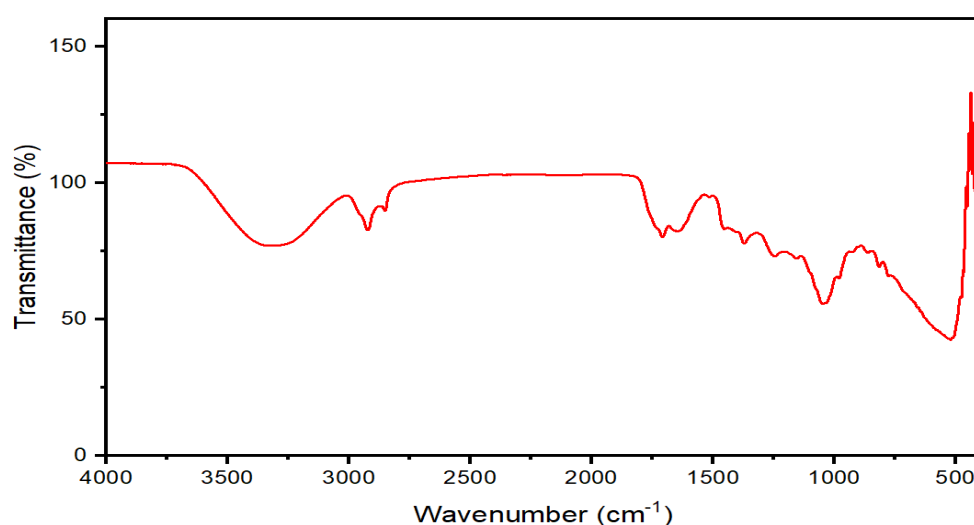


Figure IV.5 : Spectre infra-rouge de l'extrait éthanolique.

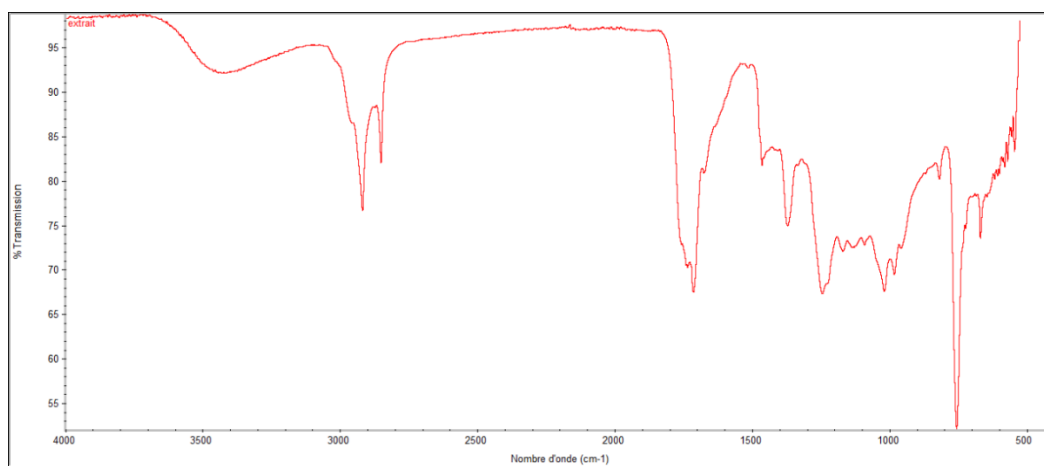


Figure IV.6 : Spectre infra-rouge de l'extrait chloroformique

Les deux extraits présentent les principaux pics caractéristiques des polyphénols ou flavonoïdes, les bandes d'adsorption situées entre **3200-3600 cm⁻¹** correspondant aux vibrations d'élongation des groupements alcoolique et phénolique O-H et des vibrations C-H correspondant aux liaisons méthyles et méthylènes situées entre **2900 cm⁻¹**.

Le spectre IR présente des pics multiples vers $1600-1500 \text{ cm}^{-1}$ correspondants aux vibrations d'élongation aux groupements aromatiques C=C. Dans le spectre d'extrait chloroformique, on observe une bande située en 1700 cm^{-1} caractéristique aux vibrations d'élongation aux groupement carbonyles (C=O) .

Les bandes d'absorbance qui se situent entre 1300 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} sont associées aux vibrations de C-O et C-N des alcools, éthers ou amines. Nous remarquons, aussi, des pics intenses entre 600 cm^{-1} et 800 cm^{-1} et quelques pics assez importants dans la région des basses fréquences (grandes longueurs d'onde) qui caractérisent les cycles aromatiques.

En conclusion, d'après les analyses des spectres infrarouges des composés séparés, nous constatons que nous avons des composés polyphénols, flavonoïdes. Dans la littérature, l'utilisation des extraits végétaux comme inhibiteur vert de la corrosion des métaux est expliquée par la richesse en molécules ayant des groupements OH, C=O... dans leurs structures chimiques. A travers, les résultats d'analyses par IR-TF, nos extraits sont riches en composés dont l'effet inhibiteur est prouvé tels que : les polyphénols, les cétones, les terpènes, les alcools, les aldéhydes et les amines Ces composés sont plus présents dans extraits éthanolique.

IV.2. Étude gravimétrique

Étude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier API X60 en milieu HCl 1M par extrait éthanolique.

IV.2.1. Le temps d'immersion

Les résultats obtenus pour chaque durée d'immersion, sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.7 : Variations de la $v_{corrosion}$ de l'acier X60 dans HCl 1M pour différents temps d'immersion à 20 °C.

| Temps (h) | $v(\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ |
|-----------|---|
| 1 | 0,0824 |
| 2 | 0,1232 |
| 3 | 0,1001 |
| 4 | 0,0785 |

A partir de ces résultats, nous avons tracé ci-dessous la courbe de la $v_{corrosion}$ d'acier X60 en fonction du temps d'immersion.

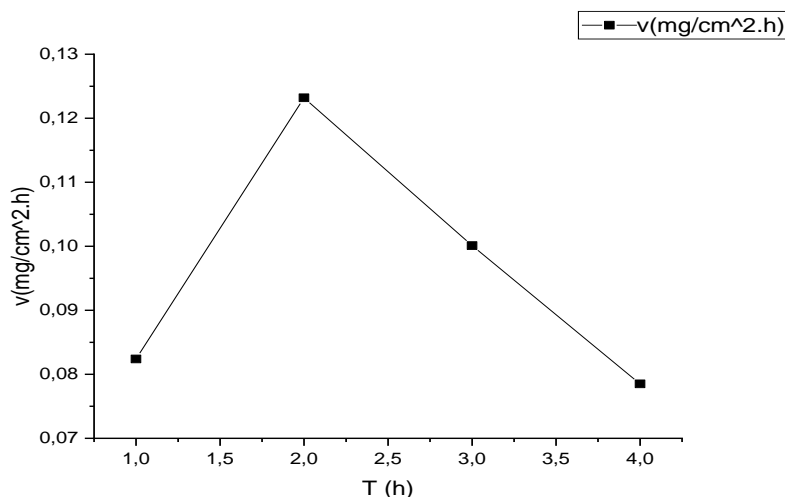


Figure IV.7 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d’immersion dans une solution de HCl 1M.

Après l’immersion de notre échantillon pendant 4h la vitesse de corrosion de l’acier X60 dans le milieu HCl 1M atteint une valeur maximale de $0.1232 \text{ mg/cm}^2.h$ après 2h d’immersion.

Alors, notre choix de temps d’immersion est 2h car la vitesse de corrosion est optimale.

IV.2.2. Influence de la concentration des extraits et de la température sur la vitesse de corrosion

Le tableau IV.8 regroupe les valeurs de vitesse de corrosion (v_{corr}) de notre matériau, et l’efficacité inhibitrice E (%) pour différentes concentrations de l’extrait éthanoïque déterminés par gravimétrie pour une durée d’immersion de 2 heure, à différent température.

Tableau IV.8 : Influence de la concentration d’extraits de plante sur la vitesse de corrosion de l’acier et sur l’efficacité inhibitrice à différentes températures (20 C°, 30 C° et 40 C°).

| T | 20C° | | | 30C° | | | 40C° | | |
|------|----------------|----------|----------|----------------|----------|----------|----------------|----------|----------|
| | $v(mg/cm^2.h)$ | θ | $Ei(\%)$ | $v(mg/cm^2.h)$ | θ | $Ei(\%)$ | $v(mg/cm^2.h)$ | θ | $Ei(\%)$ |
| 0 | 0.1232 | / | / | 0.1630 | / | / | 0.2038 | / | / |
| 800 | 0.0505 | 0.5910 | 59.1 | 0.0698 | 0.5717 | 57.17 | 0.957 | 0.5304 | 53.04 |
| 1000 | 0.0315 | 0.7443 | 74.43 | 0.0492 | 0.6981 | 69.81 | 0.0694 | 0.6594 | 65.94 |
| 1200 | 0.252 | 0.7954 | 79.54 | 0.0422 | 0.7411 | 74.11 | 0.0673 | 0.6697 | 66.97 |
| 1400 | 0.0168 | 0.8636 | 86.36 | 0.0336 | 0.7938 | 79.38 | 0.0648 | 0.6820 | 68.20 |

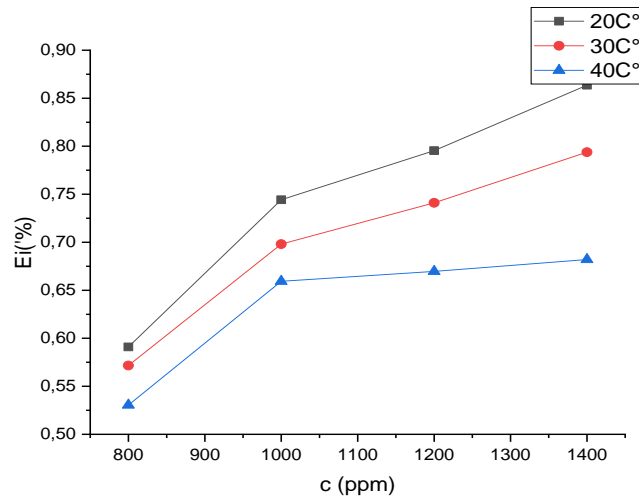


Figure IV.8: Variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration à différentes températures dans le milieu HCl.

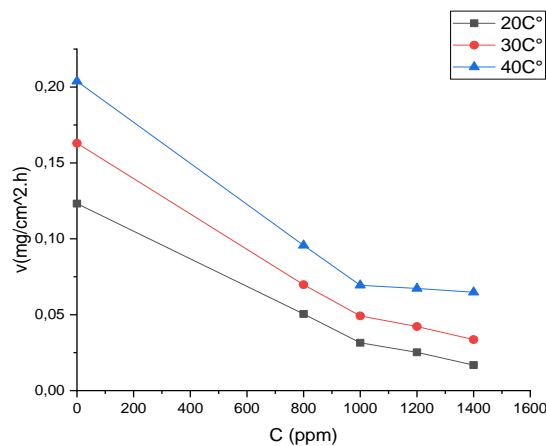


Figure IV.9 : Variation de la vitesse de corrosion (v_{corr}) en absence et en présence d'Extrait éthanolique à différentes concentrations et à différentes températures en milieu acide.

Les résultats trouvés permettent de remarquer que la vitesse de corrosion d'acier X 60 diminue en présence de l'extrait éthanolique à différentes concentrations, ce qui révèle les propriétés inhibitrices de cet extrait vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif. Il s'agit d'une inhibition engendrée par l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier, qui bloque les sites actifs du métal, en formant une couche protectrice vis-à-vis des espèces agressives.

On peut constater qu'il existe une concentration de 1400 ppm pour laquelle l'efficacité de l'inhibiteur atteint une valeur maximale de 86,36% après 2h d'émersion à 20 °C, 79,38% à 30°C et 68,20% à 40°C.

IV.2.3. Isotherme d'adsorption

IV.2.3.1. Modèle d'isotherme adapté à l'adsorption des extraits

Principalement, des informations de base sur l'interaction entre l'inhibiteur et la surface du substrat peuvent être fournies par les isothermes d'adsorption. Les données expérimentales ont été appliquées selon divers isothermes d'adsorption, notamment Langmuir, Freundlich et Temkin.

La figure IV.10 montre les isothermes d'adsorption tracées pour différentes températures en utilisant les données obtenues par polarisation linéaire. Le coefficient de corrélation (R^2) a été utilisé pour déterminer l'isotherme la plus appropriée.

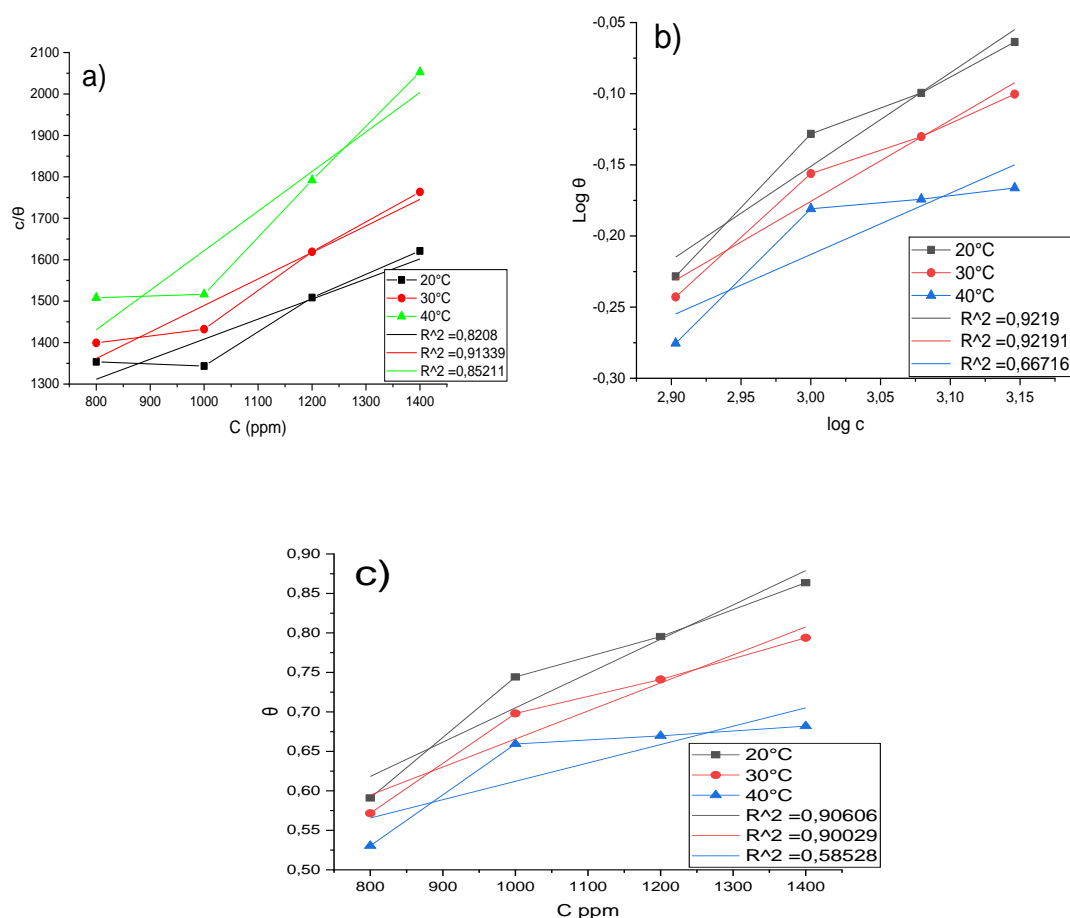


Figure IV.10 : Isothermes d'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier X60 en milieu acide HCl (1M) par : a) Langmuir, b) Freundlich et c) Temkin.

Les valeurs des paramètres d'adsorption déduites de diverses isothermes d'adsorption et les coefficients estimés des inhibiteurs étudiés dans HCl 1M sont regroupés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.9 : Paramètre d'adsorption pour les différentes isothermes d'adsorption pour extrait éthanolique dans HCl 1M à différentes températures.

| Isotherme d'adsorption | Température (°C) | Température (K) | Pente | L'ordonnée à l'origine | R ² |
|------------------------|------------------|-----------------|---------------|------------------------|----------------|
| Langmuir | 20 | 293 | 0.4838 | 924.5741 | 0.8208 |
| | 30 | 303 | 0.6399 | 849.8045 | 0.9134 |
| | 40 | 313 | 0.9544 | 667.5314 | 0.8521 |
| Freundlich | 20 | 293 | 0.6580 | -2.1249 | 0.9219 |
| | 30 | 303 | 0.5708 | -1.8881 | 0.9219 |
| | 40 | 313 | 0.4312 | -1.5065 | 0.6671 |
| <u>Tumkin</u> | <u>20</u> | <u>293</u> | <u>4.3445</u> | <u>0.2707</u> | <u>0.9060</u> |
| | <u>30</u> | <u>303</u> | <u>3.5465</u> | <u>0.3110</u> | <u>0.9003</u> |
| | <u>40</u> | <u>313</u> | <u>2.3255</u> | <u>0.3796</u> | <u>0.5853</u> |

D'après l'analyse des résultats et en particulier, nous observons que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de 1 pour tous les isothermes. Cependant, le R² pour l'isotherme de Freundlich est le plus proche de l'unité comparé aux autres modèles. Cela indique que l'adsorption de notre extrait sur la surface de l'acier suit le modèle de Freundlich dans la gamme des concentrations et des températures étudiées. L'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante :

$$\log\theta = \log K + \alpha \log C$$

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

L'isotherme de Freundlich suppose que la surface solide possède un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée. Les interactions entre les particules adsorbées sont considérées comme négligeables, et l'énergie d'adsorption est donc constante. Les valeurs des constantes d'adsorption (K_{ads}) à différentes températures ont été calculées à partir de l'équation de Freundlich et sont présentées dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10 : Les valeurs de la constante d'équilibre (K_{ads}).

| Température(°K) | K_{ads} |
|-----------------|-----------|
| 293 | 0.0311 |
| 303 | 0.0129 |
| 313 | 0.0075 |

La valeur de K_{ads} peut être prise comme indicateur de la force d'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal. Les grandes valeurs de K_{ads} impliquent une adsorption plus efficace et donc une meilleure efficacité inhibitrice. La diminution des valeurs de K lorsque la température augmente peut s'expliquer par une désorption des composants adsorbés à la surface de l'acier.

IV.2.4. Paramètres thermodynamiques

L'enthalpie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) et la constante d'adsorption (K_{ads}) sont reliées par l'équation :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(C_{eau} * K_{ads})$$

$$C_{eau} = 10^6 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} .$$

Les valeurs de l'enthalpie d'adsorption standard (ΔH°_{ads}) ont été obtenues à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\frac{\delta \ln k_{ads}}{\delta T} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT^2}$$

Cette équation peut être réécrite comme suit :

$$\ln k_{ads} = \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + I$$

Où I est la constante d'intégration.

La variation de $\ln k_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température $\frac{1}{T}$ à différentes températures sont illustrés dans la figure IV.11 Les valeurs de ΔH°_{ads} ont été calculées à partir de la pente ($\frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{R}$) et sont présentes dans le tableau IV.11.

L'entropie d'adsorption standard ΔS°_{ads} peut être calculée à partir de l'équation thermodynamique de Gibbs – Helmholtz ci-dessous :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads}$$

Tous les paramètres thermodynamiques sont rassemblés dans le tableau IV. 10.

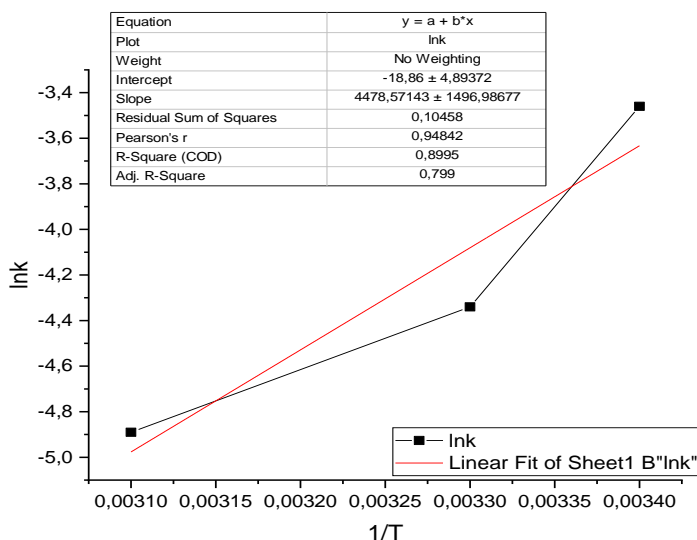


Figure IV.11 : Variation de la constante d'adsorption en fonction de 1/T

Tableau IV.11: Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption d'extrait éthanolique sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution de 1M HCl.

| Température(k) | ΔG°_{ads} (KJ/mol) | ΔH°_{ads} (KJ/mol) | ΔS°_{ads} (J/mol.K) |
|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 293 | - 26.92 | -37.25 | -35.3 |
| 303 | - 23.84 | | -44.2 |
| 313 | - 21.75 | | -49.5 |

D'après les résultats présentés dans le tableau IV.11, nous pouvons conclure que :

- Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} et les valeurs élevées de K_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.
- Pour cette étude la valeur de ΔG°_{ads} est proche de -20 kJ/mol, exhibant des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé,

caractérisant ainsi une adsorption physique.

- La valeur négative de ΔH°_{ads} indique que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier est exothermique. Cette valeur inférieure de 40 kJ/mol confirme une adsorption physique des extraits à la surface de l'acier.
- Le signe négatif de l'entropie montre que le processus d'adsorption est accompagné par une diminution de ce dernier. Ceci peut être expliqué comme suit : avant l'adsorption de l'extrait sur l'acier, le degré de désordre des molécules contenu dans l'extrait éthanologique est élevé. Cependant, lorsque ces molécules sont adsorbées sur la surface du substrat, il y a une diminution significative du désordre. Cela signifie que les molécules d'extrait éthanologique, qui sont initialement libres et désordonnées en solution, deviennent plus ordonnées lorsqu'elles se fixent sur la surface du substrat en formant une couche adsorbée.

IV.3. Conclusion

L'objectif de cette mémoire était de mettre en valeur de nouveaux inhibiteurs de corrosion de l'acier dans un milieu acide. Plantes médicinales source de bienfait pour l'homme, est un potentiel de composés inhibiteurs à ne pas sous-estimer.

Dans cette étude intitulée " **Etude phytochimique et évaluation de l'action anticorrosion des extraits d'une plante de la famille Asteraceae** ", nous avons soumis à macération de trois extraits (hexane, chloroforme, éthanol). Chaque extrait subit d'une analyse qualitative (screening phytochimique) qui fait révéler la présence des polyphénols, alcaloïdes et les terpènes. Puis, par une détermination de teneur en polyphénols et flavonoïdes qui a révélé la richesse des extraits avec un taux de 200mg EAG/g en polyphénols pour l'extrait éthanologique et 57,08 μg EQ/mg en flavonoïdes pour l'extrait chloroformique, ainsi que d'une caractérisation par IR et UV pour identifier les fonctions chimiques présentes.

Nous avons choisi l'extrait éthanologique en raison de sa richesse en alcaloïdes, terpènes, saponines, tanins, et en une quantité modérée de flavonoïdes. Ces composés contiennent différents groupes fonctionnels tels que carbonyle, amine et hydroxyle, avec des atomes N, O, C et des noyaux aromatiques.

L'étude des propriétés inhibitrices de l'extrait éthanologique de cette plante a été menée en plusieurs étapes. D'abord, l'évaluation du pouvoir inhibiteur : l'extrait éthanologique a été testé sur l'acier API 5L-X60 en milieu HCl 1M. Nous avons étudié l'influence de la concentration et de la température sur les processus de corrosion, en utilisant des mesures gravimétriques.

Les résultats ont montré que l'efficacité inhibitrice a augmenté avec la concentration de l'extrait, atteignant un maximum de 86.36% pour une concentration de 1400 ppm. L'étude de

Chapitre IV: Résultats et discussion

l'effet du temps d'immersion a confirmé la stabilité de l'inhibiteur. Cependant, l'efficacité inhibitrice a diminué avec l'augmentation de la température en raison du conflit entre les phénomènes d'adsorption et de désorption.

Pour confirmer ces résultats, des calculs d'isotherme (Langmuir, Temkin et Freundlich) ont été réalisés, montrant que l'adsorption de l'extrait éthanolique obéit à l'isotherme de Freundlich. Les valeurs des paramètres thermodynamiques et d'activation déterminées par les mesures gravimétriques, avec un ΔG°_{ads} proche de -20 kJ/mol, exhibent des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé, caractérisant ainsi une adsorption physique. La valeur négative de ΔH°_{ads} indique que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier est exothermique. Cette valeur inférieure à 40 kJ/mol met en évidence que l'adsorption des molécules des extraits des plantes sur la surface de l'acier est totalement physique.

**Conclusion générale et
perspective**

Conclusion générale et perspective

Vu nos objectifs détaillés précédemment, les travaux élaborés dans cette thèse ont porté sur la recherche de nouveaux produits naturels, extraits de plantes de la famille des Astéracées, pour les tester comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone API 5L-X60 dans un milieu acide (HCl 1M).

Il est possible de remplacer les inhibiteurs de corrosion synthétiques par des extraits naturels, plus écologiques et biodégradables, tout en maintenant une efficacité élevée. L'extrait de plante de la famille des Astéracées étudié dans ce travail constitue donc une alternative prometteuse pour la protection de l'acier au carbone API 5L-X60 dans des milieux acides. Cette démarche ouvre la voie à de futures recherches pour explorer d'autres plantes et optimiser les conditions d'utilisation de ces inhibiteurs naturels.

Partie perspectives :

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

- ✓ L'évaluation de l'efficacité de ces composés comme inhibiteurs de la corrosion pour d'autres alliages dans différents milieux.
- ✓ D'utiliser ces extraits naturels comme additifs anticorrosifs pour peintures à base aqueuse.
- ✓ Réaliser des études approfondies en utilisant l'électrochimie d'impédance et les courbes de polarisation Tafel.

Reference bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Czyz Industry. (S.d.). Tuyau API 5L X60 PSL1/PSL2. Récupéré le 22 janvier 2024, sur <https://fr.czyzindustry.com/carbon-steel-tube/api-5l-x60-psl1-psl2-pipe.html>
- [2] Benghalia, M. A. (2018). Étude de l'effet des flavonoïdes sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à Ruta Chalepensis (Mémoire de master, Université de Chlef).
- [3] BELIARDOUH, N. (2019). Étude des caractéristiques mécaniques et des performances électrochimiques d'un acier API 5L X70 (Mémoire de master, Université d'Annaba).
- [4] Dieter, G.E. (n.d.). Mechanical Metallurgy, chap. 9, The Tension Teste, p. 329-377. Internal.
- [5] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Comité des techniciens. (1993). Circuits eau de mer : traitement et matériaux. Paris, France : Éditions Technip.
- [6] Garverick, L. (1994). Corrosion in the petrochemical industry. ASM International, The Materials Information Society.
- [7] Adam, C. (2006). L'inspection des pipelines par racleurs instrumentés. Société du pipeline méditerranée, Rhône.
- [8] Ionescu, E. M., Patarlageanu, M., & Suditu, S. (2008). Pertes des hydrocarbures liquides associées au transport par pipelines. France.
- [9] Association des techniciens et professionnels du pétrole. (2019). La corrosion interne des pipelines : Impact et causes.
- [10] Kherraf, S. (2008). Comportement électrochimique de l'acier A 105 dans différents milieux : Influence de quelques inhibiteurs (Mémoire de magister, Université de Skikda, Algérie).
- [11] Technip. (1981). Corrosion et inhibition des puits et collecteurs. Paris, France : Éditions Technip.
- [12] Saadoune, S. (2010). Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction (Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Département de génie des procédés).
- [13] Buchheit, R. G. (1995). A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phase in aluminum alloys. Journal of the Electrochemical Society.
- [14] Rouibah, K. (2003). Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle (Mémoire de

Références bibliographiques

magistère, Université de Hamma Lakhder El-Oued).

[15] Popov, B.N. (2015). Corrosion engineering: principles and solved problems. Elsevier.

[16] Bensabra, H. (2016). Cours de Corrosion et Protection des Métaux. Université de Jijel.

[17] Palou, R.M., O. Olivares-Xomelt, and N.V. Likhanova. (2014). Environmentally friendly corrosion inhibitors, in Developments in corrosion protection. IntechOpen.

[18] Uhlig, H.H (1971). Corrosion and corrosion control. New York, NY: Wiley.

[19] Mehibel, R. (2008). Étude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium (Thèse de magister). Université de Skikda.

[20] Genod, J. V. (1980). Le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation. Paris, France : Éditions Technip.

[21] Lebrini, M. (2005). Structure et dynamique des systèmes réactifs (Thèse de doctorat). Université des Sciences et Technologies de Lille.

[22] Berger, Y. (1981). Corrosion et inhibiteurs des puits et collectes. Paris: Edition Technip.

[23] Alvarez, P. E., Fiori-Bimbi, M. V., Neske, A., Brandán, S. A., & Gervasi, C. A. (2018). Rollinia occidentalis extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 58, 92-99.

[30] Bidi, M. A., Azadi, M., & Rassouli, M. (2020). A new green inhibitor for lowering the corrosion rate of carbon steel in 1 M HCl solution: Hyalomma tick extract. Materials Today Communications, 24, 100996.

[31] Quezel P, et Santa, S. (1963). Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. Tome II. C.N.R.S. Paris.

[32] Benabid A. (2000). Flore et écosystèmes du Maroc. Evaluation et préservation de la biodiversité. Paris : Edition Ibis Press, 159-161.

[33] Ozenda P. (2004). Flore et Végétation du Sahara. 3ème édition. Edition CNRS. Paris.

[34] DABOUZ, C. & MIZIANI, D. (2022). Métabolite secondaire du genre Centaurea. Mémoire de Master 2, p. 4.

[35] FILLEUL, E. (2019). Les asteraceae : description botanique, biologique et étude de plante médicinale et toxique. Thèse de diplôme, p. 19.

[36] Guignard, JL. (1994). Abrégé botanique, 9ème édition, 203-204.

Références bibliographiques

- [37] DERRADJI, R. & GHIMOUZE, A. (2022). Investigation phytochimique et potentiel antioxydant d'une plante algérienne du genre calendula. Mémoire de master, p. 6.
- [38] Dupont F, Pguignard J. (2007). Botanique systématique moléculaire. 14ème édition, 248.
- [39] Boullard B. (1997). Dictionnaire : Plantes et champignons, 202.
- [40] Li T-C, Mündel H-H. (1996). International Plant Genetic Resources Institute, Safflower *Carthamus Tinctorius* L. Rome, Italy: IPGRI.
- [41] Ekin Z. (2005). Resurgence of safflower (*Carthamus tinctorius* L) Utilisation: a global view. *Journal of Agronomy*, 4(2), 83-87.
- [42] Zheng X, Wang W, Piao H, Xu W, Shi H, Zhao C. (2013). The Genus *Gnaphalium* L. (Compositae): Phytochemical and Pharmacological Characteristics. *Journal of Molecules*, 18, 8298-8318.
- [43] Wang G, Qin J, Cheng X, Shen Y, Shan L, Jin H, Zhang W. (2014). Inula sesquiterpenoids: structural diversity, cytotoxicity and anti-tumor activity. *Shanghai Jiao Tong University, School of Pharmacy, Shanghai, China*, 23(3), 317-345.
- [44] Hussain H, Al-Harrasi A, Abbasa G, Ur Rehmana N, Mabood F, Ahmed I, Saleem M, Ree T, GreenfIR, Anwar S, Badshah A, Shahh A, Ali I. (2013). The Genus *Pluchea*: Phytochemistry, Traditional Uses, and Biological Activities. *Chemistry & Biodiversity*, Vol. 10, p. 1944-1971.
- [45] Mebarki, L. (2016). Recherche d'activité biologique de molécules végétales pour la lutte contre *fusarium oxysporum* f. sp. *albedinis* (thèse de doctorat). Université d'Oran Mohamed Boudiaf.
- [46] **Harborne, J.B.** (1999). "Plant Secondary Metabolism". In: *Plant Biochemistry* (eds. P.M. Dey and J.B. Harborne). Academic Press, San Diego, pp. 275-330.
- [47] Fettah, A. (2019). Étude phytochimique et évaluation de l'activité biologique (antioxydante - antibactérienne) des extraits de la plante *Teucrium polium* L. sous-espèce thymoïdes de la région Beni Souik, Biskra (thèse de doctorat). Université Mohamed Khider Biskra.
- [48] DABOUZ, C., & MIZIANI, D. (2022). Métabolite secondaire du genre *Centaurea*. Mémoire de Master 2, p. 19.

Références bibliographiques

- [49] DERRADJI, R., & GHIMOUZE, A. (2022). Investigation phytochimique et potentiel antioxydant d'une plante algérienne du genre *Calendula*. Mémoire de master, p. 21.
- [50] Sparg, S. G., Light, M. E., & Van Staden, J. (2004). Biological activities and distribution of plant saponins. *Journal of Ethnopharmacology*, 94, 219–243.
- [51] Vincken, J.-P., Heng, L. De Groot, A., & Gruppen, H. (2007). Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom. *Phytochemistry*, 68, 275–297.
- [52] Di Carlo, G., Mascolo, N., Izzo, A. A., & Capasso, F. (1999). Flavonoids: Old and new aspects of a class of natural therapeutic drugs. *Life Sciences*, 65(4), 337-353.
- [53] Touafek, O. (2010). Étude phytochimique de plantes médicinales du nord et du sud algériens (thèse de doctorat). Université Mentouri Constantine.
- [54] Heller, W., & Forkmann, G. (1993). The flavonoids. Advances in research since In Harborne JB. Secondary Plant Products. Encyclopedia of plant physiology. Ed. Chapman & Hall, London, 399-425.
- [55] Nagendrappa, C. G. (2005). An appreciation of free radical chemistry. Free radicals in diseases and health, *Resonance*, 10, 65-73.
- [56] Obame Engonga, L. (2009). Étude phytochimique, activités antimicrobiennes et antioxydantes de quelques plantes aromatiques et médicinales africaines (thèse de doctorat). Université d'Ouagadougou.
- [57] Bendif, H. (2017). Caractérisation phytochimique et détermination des activités biologiques in vitro des extraits actifs de quelques Lamiaceae: *Ajuga iva* (L.) Schreb., *Teucrium polium* L., *Thymus munbyanus* subsp. *coloratus* (Boiss. & Reut.) Greuter & Burdet et *Rosmarinus eriocalyx* Jord & Fourr. (Thèse de doctorat). Université de M'sila.
- [58] Malecky, M. (2008). Métabolisme des terpénoïdes chez les caprins (thèse de doctorat). AgroParisTech.
- [59] Kone, K. P. F. O. (2018). Application des techniques de chromatographie et de spectroscopie dans l'identification des métabolites secondaires de trois plantes antidiabétiques et anti-hypertensives de la pharmacopée ivoirienne. Thèse de doctorat, 24p.
- [60] Usman, H., F.I. Abdulrahman, and A. Usman, Qualitative phytochemical screening and invitro antimicrobial effects of methanol stem bark extract of *Ficus thonningii* (Moraceae). *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, 2009. 6(3).

- [61] Sheel, R., K. Nisha, and J. Kumar, Preliminary phytochemical screening of methanolic extract of *Clerodendron infortunatum*. *IOSR J. Appl. Chem*, 2014. 7(1): p. 10-3.
- [62] Dohou, R., Hassani, L. M. I., Gmira, N., Senhaji, O., & Elomari, M. (2003). Screening phytochimique d'une endémique iberomarocaine, *Thymelaea lythroïdes*. *Bulletin-Société de Pharmacie de Bordeaux*, 142(1/4), 61-78.
- [63] N'Guessan, K., Kadja, B., Zirihi, G. N., Traore, D., & Aké-Assi, L. (2009). Screening phytochimique de quelques plantes médicinales ivoiriennes utilisées en pays Krobou (Agboville, Côte-d'Ivoire). *Sciences & Nature*, 6(1).
- [64] Malec, L. S., & Pamilio, A. (2003). Herbivory effects on the chemical constituents of *Bromus pictus*. *Molecular Medicine and Chemistry*, 1, 30-38.
- [65] Bruneton, J. (1993). *Pharmacognosie, phytochimie des plantes médicinales* (2nd ed.). Tec et Doc.
- [66] Dohou, N., Yamni, K., Gmira, N., & Idrissi Hassani, L. M. (2003). Etude de polyphénols des feuilles d'une endémique ibéro Marocaine, *Thymelaea lychroides*. *Acta Botanica Malacitana*, 29, 233–239.
- [67] Rizk, A. M. (1986). Constituents of plants growing in Qatar. *Fitoterapia*.
- [68] Chenni, M. (2010). Contribution à l'étude chimique et biologique de la racine d'une plante Médicinale : *Bryonia dioica* Jasq. [Mémoire de Magister, Université Essen-Oran].
- [69] Vincken, J. P., Heng, L., De Groot, A., & Gruppen, H. (2007). Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom. *Phytochemistry*, 68, 275–297.
- [70] Anu, G., & Usha, P. T. A. (2017). Phytochemical screening and in vitro antioxidant study of chloroform soluble fraction of *Thespesia populnea* bark extract. *Journal of Livestock Science*, 8, 77-80.
- [71] Talbi, A., Boumaza, A., El-mostafa, K., Talbi, J., & Hilal, A. (2015). Evaluation of antioxidant activity and physico-chemical composition of methanolic and aqueous extracts of *Nigella sativa* L. *Environmental Science*, 6, 1111-1117.
- [72] Lin J.Y, Tang C.Y. " Determination of total phenolic and flavonoid contents in selected fruits and vegetables, as well as their stimulatory effects on mouse splenocyte proliferation ". *Food Chem*, V. 101, (2007), 140–147.
- [73] Donahue, F.M. and K. Nobe, Theory of organic corrosion inhibitors adsorption and linear free energy relationships. *Journal of the Electrochemical Society*, 1965. 112(9): p. 886-891.
- [74] Landolt, D. (1993). *Traité des matériaux : Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et universitaires romandes.

Références bibliographiques

- [75] Sawalha, M. F., Peralta-Videa, J. R., Romero-González, J., & Gardea-Torresdey, J. L. (2007). Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(3), 488-492.
- [76] Donahue, F. M., & Nobe, K. (1965). Theory of organic corrosion inhibitors adsorption and linear free energy relationships. *Journal of the Electrochemical Society*, 112(9), 886-891.
- [77] Deyab, M., & El-Rehim, S. A. (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.
- [78] Kumar, C. P., Mohana, K., & Muralidhara, H. (2015). Electrochemical and thermodynamic studies to evaluate the inhibition effect of synthesized piperidine derivatives on the corrosion of mild steel in acidic medium. *Ionics*, 21(1), 263-281.
- [79] Hejazi, S., Hashemzadeh, F., Khajavian, R., Soltani, N., & Mosavizadeh, H. (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.