

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département Génie des Procédés

Laboratoire Eau-Environnement



# THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

## DOCTORAT

Filière : Génie Chimique

Spécialité : Procédés et Environnement

Par

**BENGHALIA Meryem Amal**

Thème :

---

### **ETUDE DE L'EFFET DES FLAVONOÏDES SUR LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE 1M : APPLICATION A RUTA CHALEPENSIS**

---

Soutenue le 10/05/2018, devant le jury composé de :

LABBACI Abdallah	Professeur	UHB Chlef	Président
FARES Chahinez	MCA	UHB Chlef	Directeur de thèse
HADJ MELIANI Mohammed	Professeur	UHB Chlef	Co- Directeur de thèse
ACHOUR Djillali	Professeur	UHB Chlef	Examineur
SULEIMANE Rami	Professeur	KFPM Arabie Saoudite	Examineur
MAHDAOUI Razika	MCA	Unv. de Blida	Examineur

## Remerciements

*Ce sont pour vous les premières lignes à lire avant bien d'autres. Pour moi, ce sont les dernières à écrire. Celles-ci pour rappeler qu'une thèse n'est pas seulement un mémoire de plus de cents pages mais avant tout un travail qui n'aurait pu être mené à bien sans l'aide de nombreuses personnes. Celles-ci n'apparaissent pas forcément toutes dans le manuscrit. Je vais donc essayer ici de les remercier. Avant de commencer, je tiens à préciser que je vais sans doute involontairement en oublier certaines. D'avance, je leur prie de bien vouloir m'en excuser.*

*Avant toute chose, je remercie **DIEU**, le tout puissant, pour m'avoir donnée la force et la patience.*

*Je n'aurais jamais pu mener à bien ce travail sans l'aide de mes deux directeurs de thèse, **Dr. Chahinez FARES** et **Pr. Mohammed HADJ MELIANI**. C'est avec plaisir que je tiens à les remercier pour ce qu'ils m'ont apporté. La codirection de thèse a cet avantage qu'elle permet d'avoir deux visions différentes d'un même sujet, qu'il revient au thésard d'associer judicieusement...*

*Cette réussite je la dois indéniablement à **Chahinez FARES** qui a accepté d'encadrer cette thèse. Vous avez toujours fait preuve d'un enthousiasme à toute épreuve, que vous arrivez parfaitement à communiquer. J'ai aussi énormément apprécié tes conseils pertinents et ta formidable disponibilité et amitié.*

*Ce travail de thèse s'est déroulé au Laboratoire pédagogique de génie des procédés, dans un environnement de travail exceptionnel. Pour m'avoir accueilli en ce lieu, je remercie le chef de département **Mr. Larbi MAHMOUDI**. Mes remerciements vont aussi naturellement aux personnes qui ont accepté de lire et de juger mon travail. Ainsi, je remercie **Pr. Abdallah LABBACI** d'avoir accepté de présider le jury. J'exprime aussi ma gratitude au **Pr. Djillali ACHOUR**, au **Pr. Rami SULEIMANE** et au **Dr. Razika MAHDAOUI** qui ont accepté d'être examinateurs.*

*Je voudrais présenter mes remerciements à notre directeur du laboratoire de Physique Théorique et de Physique des Matériaux de l'université de Chlef « **Pr. Mohammed HADJ MELIANI** ». Je voudrais également lui témoigner notre gratitude pour sa patience et son soutien qui nous a été précieux afin de mener notre travail à bon port.*

*Je tiens également à remercier tous mes collègues du laboratoire LPTPM pour leur aide, leur soutien et leur gentillesse. Je souhaite également les remercier pour la confiance dont ils ont fait preuve à mon égard en me laissant m'impliquer au sein de la vie collective de l'équipe.*

*Je tiens à dresser mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur **Abdallah OUAGUED**, et à Monsieur le docteur **Abdelkader KHADRAOUI** pour leur aide inappréciable dans la finalisation de ce travail.*

*Mes plus vifs remerciements vont aux membres du laboratoire de génie des précédés : **Mlle Fatma Elbatoul HENNI CHABRA** et **Mlle Fatima GUETARNI**, .....qui m'ont aidé pour toutes les tests.*

*Je souhaite exprimer également ma gratitude envers l'ordonnateur délégué et responsable de l'équipe biomécanique, polymère, structure (BPS) – LEM3 à l'université de lorraine (France): **Pr Zitouni AZARI** pour son aide précieuse lors de mon travail sur le procédé d'anodisation et durant la caractérisation microstructurale, sans oublier les membres du laboratoire : **Mr Djamel** et **Mr Albert TIDU**.*

*Je tiens à remercier particulièrement **Mr. Khaled**, du Laboratoire de mécanique de l'UHBC qui m'est apportées leur précieuse aide scientifique dans le domaine de la préparation des échantillons.*

*Je ne saurais terminer sans remercier chaleureusement tous mes collègues du département Génie des Procédés de L'université Hassiba Ben Bouali de Chlef pour leur soutien moral.*

*Sur un registre plus personnel, je voudrais témoigner à **mes Parents** ma profonde gratitude pour leur affection, leur confiance et la curiosité qu'ils ont avivée en moi. Même si les chemins de la vie sont parfois entravés, il existe toujours un moyen de contourner les obstacles. Je tiens à remercier particulièrement mon mari, **Mohammed AMOURA**, pour sa patience lorsque je passais des heures à écrire devant mon ordinateur, ainsi que pour ses conseils et suggestions. Je pense aussi à **ma Sœur, mes Frères** et à tous les autres membres de **ma famille** ainsi qu'à tous mes amis (es) pour leur soutien indéfectible.*

*Voilà, mission accomplie, mais pour vous, c'est maintenant que les choses sérieuses commencent, bonne lecture et bon courage, ...*

**BENGHALIA Meryem Amal**

## *Dédicaces*

*À tous ceux ou celles qui me sont chers.*

*À tous mes enseignants tout au long de mes études.*

*À tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la  
réalisation de ce travail.*

*À tous ceux qui ont cette pénible tâche de soulager les gens  
et diminuer leurs souffrances.*

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1 :</b> Classement des inhibiteurs de corrosion .....	14
<b>Figure I.2 :</b> Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique (Fiaud, 2000). .....	15
<b>Figure I.3 :</b> L'effet des inhibiteurs anodiques inorganiques. ....	17
<b>Figure I.4 :</b> Mécanisme des inhibiteurs cathodiques.....	18
<b>Figure I.5 :</b> Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur a) Anodique, b) Cathodique, c) Mixtes. ....	19
<b>Figure I.6 :</b> Passivation d'un métal par un inhibiteur oxydant.....	20
<b>Figure I.7 :</b> Mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique : agissant par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique. ....	26
<b>Figure I.8 :</b> Structures des flavonoïdes : enchaînement C6-C3-C6 .....	34
<b>Figure I.9 :</b> Piégeage des espèces réactives dérivées de l'oxygène (R•) par les flavonoïdes et la formation d'une structure stable (Tiqwari, 2001). ....	37
<b>Figure I.10:</b> Principaux sites impliqués dans la chélation des ions métalliques (Me <sup>++</sup> ) (Tiqwari, 2001).....	38
<b>Figure II.1 :</b> Photos de la plante Ruta Chalepensis : a) les feuilles, b) les fleurs.....	42
<b>Figure II.2 :</b> Carte de situation de la zone d'échantillonnage.....	42
<b>Figure II.3 :</b> Protocole d'extraction des flavonoïdes selon (Merghem, 1995).....	44
<b>Figure II.4 :</b> Représentation schématique des vibrations (Volhardt et al, 2004) a)d'élongation d'une liaison, b) de déformation angulaire d'une liaison .....	51
<b>Figure II.5 :</b> Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps : a) Passivation du métal, b) Attaque continue, c) Attaque suivie de passivation, d) Evolution d'une couche protectrice qui peut se détruire par la suite (e). ....	54
<b>Figure II.6 :</b> Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel. ....	55
<b>Figure II.7 :</b> Détermination de la résistance de transfert par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : (a) diagramme classique (coordonnées de Nyquist) ; (b) circuit électrique équivalent. ....	57
<b>Figure II.8 :</b> Cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une contre-électrode en platine, une électrode de référence en calomel KCl saturée et une électrode de travail en acier. ....	58
<b>Figure II.9 :</b> Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	61
<b>Figure II.10 :</b> Microscope Optique Tridimensionnelle (MO-3D).....	61
<b>Figure III.1:</b> Courbes de polarisation de l'acier API 5L X52 avec et sans ajout de 0,5 g / L d'inhibiteurs dans 1M solution de HCl: a) T = 298°K; b) T = 353°K.....	65
<b>Figure III.2:</b> Evolution du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X52 par 3g/L	

de RC dans HCl 1 M. a) Effet de concentration b) Effet de température. ....	68
<b>Figure III.3 :</b> Droites d'Arrhenius pour l'acier API 5L X52 dans HCl 1M avec et sans adition de RC à 3 g/L. ....	69
<b>Figure. III.4 :</b> Variation de Ln (Icorr/T) en fonction de l'inverse de la température dans HCl 1M avec et sans ajout de RC à 3 g/L. ....	69
<b>Figure III.5 :</b> Isothermes de Temkin d'adsorption de l'inhibiteur RC sur l'acier API 5L X52 en milieu acide HCl (1M). ....	70
<b>Figure III.6 :</b> L'évolution de $\Delta G^{\circ}_{ads}$ en fonction de la température. ....	71
<b>Figure III.7:</b> Rendement d'extraction en pourcentage par rapport à la poudre sèche. ....	74
<b>Figure III.8 :</b> Courbe d'étalonnage de la catéchine pour le dosage des flavonoïdes ( $\lambda = 510$ nm). ....	75
<b>Figure III.9 :</b> Chromatogramme de l'EM de la plante Ruta Chalepensis. ....	80
<b>Figure III.10 :</b> Chromatogramme de l'EC de la plante Ruta Chalepensis. ....	80
<b>Figure III.11 :</b> Chromatogramme d'EOAE de la plante Ruta Chalepensis. ....	81
<b>Figure III.12 :</b> Chromatogramme d'EAAE de la plante Ruta Chalepensis. ....	81
<b>Figure III.13 :</b> Structure chimique des composés majoritaires. ....	82
<b>Figure III.14 :</b> Spectre IR-TF de l'extrait EM. ....	85
<b>Figure III.15 :</b> Spectre IR-TF de l'extrait EC. ....	85
<b>Figure III.16 :</b> Spectre IR-TF de l'extrait EOAE. ....	86
<b>Figure III.17 :</b> Spectre IR-TF de l'extrait EAAE. ....	86
<b>Figure III.18 :</b> % d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations des extraits flavonoïdes de Ruta Chalepensis. ....	87
<b>Figure III.19 :</b> % d'inhibition du DPPH en fonction de différentes concentrations de l'acide ascorbique. ....	88
<b>Figure III.20 :</b> Activité anti-oxydante relative des extraits, l'acide ascorbique et le BHT. ....	90
<b>Figure III.21 :</b> Courbe de polarisation de l'acier API 5L X52 dans HCl 1M avec addition de 0,5g/L des extraits EM, EC, EOAE et EAAE de Ruta chalepensis à 298 K. ....	92
<b>Figure III.22 :</b> Diagrammes d'impédance de Nyquist enregistrés sur l'acier dans HCl 1M avec addition de 0,5g/L des extraits EM, EC, EOAE et EAAE de Ruta chalepensis à 298 °K. ....	94
<b>Figure III.23 :</b> Micrographies (MEB) et spectres EDX de la surface de l'acier API 5L X52 après 24h d'immersion à 298(a) après polissage (b) dans HCl 1M. ....	97
<b>Figure III.24 :</b> Micrographies MEB et spectres EDX de la surface de l'acier API 5L X52, après 24 h d'immersion à 298°K dans HCl + 0,5 g/L d'extrait (a) EM, (b) EC, (c) EOAE et (d) EAAE. ....	98
<b>Figure III.25:</b> Observations optiques bidimensionnelles et tridimensionnelles de la surface de	

l'acier après 24h d'immersion dans HCl 1M à 298 K. ....	100
<b>Figure III.26</b> : Observations optiques bidimensionnelles et tridimensionnelles de la surface de l'acier API 5L X52, après 24 h d'immersion à 298°K dans HCl + 0,5 g/L d'extrait (a) EM, (b) EC, (c) EOAE et (d) EAAE. ....	101
<b>Figure IV.1</b> : Variation de la perte de poids (W) en absence et en présence d'Extrait Méthanolique à différentes concentrations et à différentes températures en milieu acide. ....	107
<b>Figure IV.2</b> : Courbes de polarisation de l'acier API 5L X52 en milieu HCl avec et sans addition d'Extrait Méthanolique « Ruta Chalepensis » à différentes concentrations et à différentes températures : a) 298K, b) 308K, c) 318K et d) 328K. ....	109
<b>Figure IV.3</b> : Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'acier API 5L X52 dans HCl 1M avec et sans addition d'Extrait Méthanolique « Ruta Chalepensis » à différentes concentrations et à différentes températures : a) 298°K, b) 308°K, c) 318°K et d) 328°K. ....	113
<b>Figure IV.4</b> : Circuit électrique équivalent de l'acier/HCl 1M en absence et en présence de l'EM. ....	115
<b>Figure IV.5</b> : Variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration à différentes températures dans le milieu HCl. ....	116
<b>Figure IV.6</b> : Evolution en fonction de la température, du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X52 par l'EM à différentes concentrations dans HCl 1 M. ....	117
<b>Figure IV.7</b> : Droites d'Arrhenius pour l'acier API 5L X52 dans HCl 1M sans et avec ajout de l'EM à différentes concentrations. ....	119
<b>Figure IV.8</b> : Variation de $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température dans HCl 1M sans et avec ajout de l'EM à différentes concentrations. ....	121
<b>Figure IV.9</b> : Isothermes d'adsorption de l'inhibiteur EM sur l'acier API 5L X52 en milieu acide HCl (1M) par : a) Langmuir, b) Temkin et c) Frumkin. ....	123
<b>Figure IV. 10</b> : L'évolution de $\Delta G^{\circ}_{ads}$ en fonction de la température. ....	125

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1 :</b> Caractéristiques mécaniques requises des pipelines en acier de grade API. ....	8
<b>Tableau I.2 :</b> Des études Inhibiteurs de corrosion des différents types d'alliage fer-carbone par des extraits naturels de plantes .....	30
<b>Tableau I.3 :</b> Différentes classes de flavonoïdes en fonction de leurs structures chimiques .....	35
<b>Tableau I.4 :</b> Sources alimentaires des flavonoïdes.....	36
<b>Tableau II.1 :</b> Composition chimique de l'acier API 5L X52 (% masse). ....	51
<b>Tableau II.2 :</b> Composition chimique de l'acier (% en masse), selon le standards API. ....	52
<b>Tableau III.1:</b> Efficacité inhibitrice (%) d'extraits de plante Ruta Chalpencis et de l'inhibiteur commercial à différents concentrations et différentes températures dans du HCl 1M. ....	65
<b>Tableau III.2 :</b> paramètres électrochimiques et efficacité $EI_{pol}$ de l'inhibiteur RC pourdifférente de sa concentration et des températures dans HCl 1M.....	67
<b>Tableau III. 3 :</b> Paramètres thermodynamiques de l'acier dans HCl 1 M en présence de 3 g/L de LERC.....	70
<b>Tableau III.4 :</b> Paramètres thermodynamiques de RC en HCl 1 M pour différentes températures. ....	72
<b>Tableau III.5 :</b> Teneur en flavonoïdes totaux des extraits des plantes étudiées exprimée en ( $\mu$ g.Eq catéchine /mg extrait) .....	75
<b>Tableau III.6 :</b> La composition de l'Extrait Méthanolique (EM) identifiée par CG-SM .....	77
<b>Tableau III.7 :</b> La composition de l'Extrait Chloroformique (EC) identifiée par CG-SM.....	77
<b>Tableau. III.8 :</b> La composition de l'Extrait Organique d'Acétate d'Ethyle (EOAE) identifiée par CG-SM .....	78
<b>Tableau III.9 :</b> La composition de l' l'Extrait Aqueux d'Acétate d'Ethyle (EAAE) identifiée par CG-SM .....	78
<b>Tableau III.10 :</b> Les attributions des pics IR-TF et des bandes aux groupes fonctionnels pour les extraits étudiés. ....	83
<b>Tableau III.11 :</b> Les valeurs des IC50 des différents extraits.....	89
<b>Tableau III.12 :</b> Activité antioxydante par FRAP pour différents extraits.....	90
<b>Tableau III.13 :</b> Résultats gravimétriques de l'acier dans HCl 1M avec addition de 0,5g/L des extraits EM, EC, EOAE et EAAE de Ruta chalepensis à 298 °K. ....	91
<b>Tableau III.14 :</b> Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de l'acier en milieu HCl (1M) avec et sans addition des différentes extraits obtenu par courbe de polarisation à une température de 298 K. ....	93
<b>Tableau III.15 :</b> paramètres d'impédance et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier	



dans HCl 1M sans et avec addition de 0.5 g/l des différents extraits. ....	96
<b>Tableau IV.1</b> : La vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition en absence et en présence d'Extrait Méthanolique à différentes concentrations et à différentes températures. ....	106
<b>Tableau IV.2</b> : Les paramètres électrochimiques de l'acier API 5L X52 dans la solution HCl 1M en absence et en présence de l'EM à différentes températures et à différentes concentrations.....	108
<b>Tableau IV.3</b> : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus des diagrammes d'impédance de l'acier API 5L X52 dans HCl 1M avec et sans addition d'EM à différentes concentrations et à différentes températures. ....	112
<b>Tableau IV.4</b> : Les énergies d'activation $E_a$ issues des droites d'Arrhenius pour l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EM. ....	119
<b>Tableau IV.5</b> : Paramètres thermodynamiques de l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EM. ....	122
<b>Tableau IV.6</b> : Les valeurs de la constante d'équilibre (K) .....	124
<b>Tableau IV.7</b> : Paramètres thermodynamiques de l'EM en HCl 1 M pour différentes températures. ....	125

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	2
<i><u>Chapitre I</u></i> <i><u>Etude Bibliographique</u></i>	
I.1. INTRODUCTION .....	6
I.2. UTILISATION DES ACIERS DANS LES INDUSTRIES .....	6
I.2.1. Définition de la norme API.....	7
I.2.2 Caractéristiques des aciers de pipelines.....	7
I.2.2.1. Composition chimique .....	7
I.2.2.2. Caractéristiques mécaniques des aciers API 5L X52 .....	8
I.3. COMPORTEMENT VIS-A-VIS DE LA CORROSION DES PIPELINES .....	8
I.4. METHODES GENERALES D’ACTION ANTICORROSION.....	10
I.4.1. Choix du matériau .....	11
I.4.2. Protection du métal avant la mise en service.....	11
I.4.2.1. Revêtements minéraux et organiques .....	11
I.4.2.2. Revêtements métalliques .....	11
I.4.3. Protection des tuyauteries en service.....	11
I.4.3.1. Protection cathodique.....	11
I.4.3.1. La protection anodique .....	12
I.4.3.3. Utilisation d’inhibiteurs de corrosion .....	12
I.5. CONDITIONS D’UTILISATION D’UN INHIBITEUR .....	12
I.6. PROPRIETES .....	13
I.7. CLASSIFICATION DES INHIBITEURS .....	13
I.7.1. Natures chimiques .....	14
I.7.2. Mécanisme d'action .....	16
I.7.3. Domaine d'application .....	19
I.7.4. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	21
I.8.1 Isotherme de Langmuir.....	22
I.8.2. Isotherme de Temkin .....	23
I.8.3. Isotherme de Frumkin.....	24
I.9. INHIBITEUR DE CORROSION EN MILIEU ACIDE.....	24

I.9.1. Inhibiteurs organiques en milieu acide .....	25
I.9.1.1. Inhibiteurs organiques azotés.....	25
I.9.1.2. Inhibiteurs organiques soufrés .....	25
I.9.1.3. Inhibiteurs organiques oxygénés.....	26
I.10. PARAMETRES INFLUENÇANT SUR LE PHENOMENE D'INHIBITION.....	27
I.10.1. Salinité .....	27
I.10.2. Température.....	27
I.10.3. Conditions hydrodynamiques .....	28
I.11. TOXICITE DES INHIBITEURS .....	28
I.12. L'INHIBITION DE LA CORROSION PAR LES SUBSTANCES NATURELLES.....	29
I.12.1. RELATION ENTRE LA STRUCTURE MOLECULAIRE DES INHIBITEURS ET EFFICACITE INHIBITRICE .....	32
I.13. GENERALITE SUR LES FLAVONOÏDES.....	33
I.13.1. Structure des flavonoïdes.....	34
I.13.2. Distribution des flavonoïdes .....	36
I.13.3. Propriétés pharmacologiques des flavonoïdes.....	36
I.13.3.1. Propriétés antiradicalaire.....	37
I.13.3.2. Propriété chelatrices des ions métalliques .....	37
I.13.3.3. Propriétés antibactériennes .....	38
I.13.3.4. Propriété antioxydante .....	38
I.14. CONCLUSION.....	39

## ***Chapitre II***

### ***Matériau, Substance Végétale Et Technique Expérimentale***

II.1. INTRODUCTION .....	41
II.2. ÉCHANTILLONNAGE DU MATERIEL VEGETAL .....	41
II.3. EXTRACTION DES COMPOSES FLAVONOÏDES DE LA PLANTE RUTA CHALEPENSIS .....	43
II.3.1. Rendement d'extraction .....	445
II.3.2. Dosage des flavonoïdes totaux .....	446
II.4. CARACTERISATION DES EXTRAITS FLAVONOÏDES .....	46
II.4.1. Détermination de l'activité anti-oxydante.....	466
II.4.1.1. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazil) .....	466

II.4.1.2. $\beta$ -carotène .....	47
II.4.1.3. Méthode de FRAP .....	48
II.4.2. Analyse chromatographique des extraits.....	48
II.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	50
II.5. MATERIAU D'ETUDE .....	51
II.6. PREPARATION DES SOLUTIONS INHIBITRICES .....	52
II.7. METHODE D'ETUDE DE L'INHIBITION DES EXTRAITS .....	52
II.7.1. La gravimétrie .....	52
II.7.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert .....	53
II.7.3. Courbes de polarisation .....	55
II.7.4. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique .....	56
II.7.5. Conditions opératoires pour tests électrochimiques.....	58
II.8. ANALYSE DE SURFACE .....	59
II.8.1. Microscope électronique à balayage (MEB).....	59
II.8.2. Analyse chimique par EDX.....	59
II.8.3. Microscope optique tridimensionnelle 3D .....	60
II.8.4. Conditions expérimentales pour analyses de surfaces .....	60
II.9. CONCLUSION .....	62

### **Chapitre III**

#### **Extraction, Identification Et Propriétés Des Flavonoïdes**

III.1. INTRODUCTION.....	64
III.2. TESTS PRELIMINAIRES.....	64
III.2.1. Évaluation des performances d'un composé naturel et d'un composé synthétique en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier API 5L X52 en milieu acide chlorhydrique.....	65
III.2.2. Mécanisme d'inhibition de l'extrait de Ruta Chalepensis à la surface de l'acier API 5L X52 dans une solution 1M HCl .....	66
III.3. RENDEMENT D'EXTRACTION .....	73
III.4. TENEURS EN FLAVONOÏDES.....	74
III.5. CARACTERISATION DES EXTRAITS DE RUTA CHALEPENSIS.....	76
III.5.1. Caractérisation des extraits par CLHP-SM.....	76
III.5.2. Analyse des extraits par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	83

III.6. ACTIVITE ANTI-OXYDANTE DES EXTRAITS DE PLANTE.....	87
III.6.1. Test de piégeage du radical libre DPPH .....	87
III.6.2. Test de la réduction du fer FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power).....	89
III.6.3. Test de décoloration du $\beta$ -carotène .....	90
III.7. ETUDE DU POUVOIR INHIBITEUR DES EXTRAIS FLAVONOIDES .....	91
III.7.1. Méthode gravimétrique .....	91
III.7.2. Courbes de polarisation.....	92
III.7.3. Courbes de spectrométrie d'impédance .....	94
III.8. OBSERVATION ET ANALYSE DE SURFACES.....	96
III.8.1. Observation et analyse de surfaces par Microscope Electronique à Balayage MEB.....	96
III.8.2. Observation et analyse des surfaces par Microscope Optique-3D.....	99
III.9. CONCLUSION .....	102

#### Chapitre IV

#### Etude De L'inhibition De La Corrosion De L'acier Par L'extrait Méthanolique En Milieu HCl 1M

IV.I. INTRODUCTION .....	105
IV.2. METHODE GRAVIMETRIQUE.....	105
IV.3. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE L'EFFET DE L'EXTRAIT METHANOLIQUE SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER API 5 L X52.....	107
IV.3.1. Courbes de polarisation linéaire .....	108
IV.3.2. Méthode d'impédance électrochimique.....	111
IV.3.3. Etude des facteurs influençant le pouvoir protecteur de l'Extrait Méthanolique.....	115
IV.3.3.1. Effet de concentration .....	115
IV.3.3.2. Effet de la température .....	116
IV.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES.....	118
IV.4.1. Influence de la température sur les paramètres cinétiques .....	118
IV.5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES PARAMETRES THERMODYNAMIQUE .....	122
IV.6. CONCLUSION .....	126
CONCLUSION GENERALE .....	129
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	132

## LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

$\beta_a$  : Pente anodique de Tafel.

$\beta_c$  : Pente cathodique de Tafel.

$C_{inh}$  : Concentration en inhibiteur.

$i_{corr}^{inh}$  : Courant de corrosion en présence d'inhibiteur.

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

$K_{dés}$  : Constante d'équilibre de la réaction de désorption.

$V_{dés}$  : Vitesse de désorption.

$\Delta G_{ads}^0$  : Energie d'adsorption.

**2D** : Deux dimensions.

**a** : Constante d'interaction entre particules adsorbées.

$A_0$  : Surface active.

**AAR** : Activité antioxydante relative.

$A_{blanc}$  : Absorbance du blanc (DPPH dans le méthanol).

$Abs_{t=0h}$  (**BHT**) : Absorbance de BHT à  $t=0$ .

$Abs_{t=48h}$  (**extrait**) : Absorbance de l'extrait après 48 heures.

$A_{échantillon}$  : Absorbance des extraits.

**API** : American Petroleum Institute.

**b** : Coefficient d'adsorption.

$C_{inh}$  : Concentration dans l'électrolyte.

**b** : Coefficient d'adsorption.

**BHT** : Hydroxytoluène Butylé.

$C_{dl}$  : Capacité de la double couche.

**CLHP** : Chromatographie en phase liquide à haute performance.

**d** : Epaisseur du film.

**DPPH** : 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazil.

**DRX** : Diffraction par Rayons X.

$E_0$  : Potentiel de charge nulle.

$E_a$  : Energie d'activation en l'absence d'inhibiteur.

$E_{ai}$  : Energie d'activation en l'absence d'inhibiteur.

**EC50** : Concentration efficace 50 %.

$E_{corr}$  : Potentiel de corrosion.

**ECS** : Electrode au calomel-KCL saturée.

**E<sub>g</sub>%** : Efficacités d'inhibition issus de la méthode gravimétrique.

**EI<sub>pol</sub>** : Efficacités d'un inhibiteur issus de la polarisation linéaire.

**EIS** : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

**EM** : Extrait méthanolique.

**EC** : Extrait chloroformique.

**EAAE** : Extrait Aqueux d'Acétate d'Ethyle.

**EOAE** : Extrait Organique d'Acétate d'Ethyle.

**E<sub>Rt</sub> (%)** : Efficacités inhibitrice issus de la SIE.

**f** : Paramètre reliant la variation de l'énergie libre d'adsorption avec  $\theta$ .

**F<sub>max</sub>** : Fréquence.

**FRAP** : Ferric Reducing Antioxidant Power.

**GC** : Chromatographie en phase gazeuse.

**CG-SM** : Chromatographie en phase gazeuse avec spectromètre de masse.

**h** : Constante de Plank.

**HSLA** : High Strength Low Alloy Steels.

**IC50** : Concentration inhibitrice de 50 %.

**I<sub>corr</sub>** : Courant de corrosion en absence d'inhibiteur.

**IR-TF** : Infra Rouge à Transformée de Fourier.

**ISO** : International Organization for Standardization.

**K** : Constance d'équilibre.

**MEB** : Microscope Electronique à Balayage.

**M<sub>ech</sub>** : Masse initiale sèche de l'échantillon de plante.

**M<sub>ext</sub>** : Masse de l'extrait après évaporation du solvant.

**MO-3D** : Microscopie Optique TriDimensionnelle.

**N** : Nombre d'Avogadro.

**NACE** : National Association of Corrosion Engineers.

**OCP** : Potentiel en circuit ouvert.

**R** : Constante des gaz parfaits=  $8,314 \text{ [J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}]$ .

**R** : Rendement.

**R<sup>0</sup><sub>t</sub>** : Résistance de transfert de charge en absence d'inhibiteur.

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation.

**RC** : Ruta Chalpensis.

**R<sub>e</sub>** : Résistance d'électrolyte.

**R<sub>p</sub>** : Résistance à polarisation.

**R<sub>t</sub>** : Résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteur.

**S** : Surface de l'échantillon.

**SEM** : Scanning Electron Microscopy.

**SIE** : Spectroscopie Impédance Electrochimique.

**SPX** : Spectroscopie Photoélectronique par Rayons X.

**SRM** : Spectroscopie par Résonance Magnétique.

**T** : Température.

**t** : Temps de l'immersion.

**UV-Visible** : Spectroscopie Ultra-Violet-Visible.

**W** : Vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur.

**W<sub>inh</sub>** : Vitesses de corrosion en présence d'inhibiteur.

**-Z<sub>max</sub>** : Composant imaginaire de l'impédance maximale.

**δ** : Vibrations de déformation.

**ΔH°<sub>ads</sub>** : Enthalpie standard d'adsorption.

**ΔH<sub>a</sub>** : Enthalpie d'activation.

**Δm** : Perte de masse.

**ΔS°<sub>ads</sub>** : Entropie standard d'adsorption.

**ΔS<sub>a</sub>** : Entropie d'activation.

**ε** : Constante diélectrique relative du film.

**ε<sub>0</sub>** : Permittivité du vide ( $8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$ ).

**θ** : Taux de recouvrement de la surface.

**λ** : Longueur d'onde.

**v** : Vibrations d'élongations.



## Abstract

Several methods are available to prevent or retard the corrosion of metallic materials, the use of inhibitors is one of the best techniques that ensures their protection in contact with aggressive media such as the acidic medium. Oils and plant extracts have become a source of ecological inhibitors guarantee high efficiency at a cheaper price. These types of inhibitors do not contain heavy metals or toxic compounds and they are biodegradable. The first part of this work is prepared to extract 4 different extracts of the Ruta Chalepensis plant using methanol, chloroform and ethyl acetate as solvents. These extracts were identified using gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) and Fourier transform infraRed spectroscopy (IR-TF) techniques. The corrosion inhibition properties of all API 5L X52 steel extracts in the hydrochloric acid medium were evaluated by measuring weight loss, electrochemical measurements: linear polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy and by metallographic characterizations of the surfaces. The second part of this work was devoted to the methanolic extract selected as the best extract, studying the influence of concentration and temperature on the process of corrosion of steel in 1M HCl. Our results showed the potentiality of using the methanolic extract as a corrosion inhibitor.

**Keywords :** Ruta Chalepensis, Corrosion inhibitors, flavonoids, API 5L X52 steel.

## Résumé

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide. Les huiles et les extraits de plantes sont devenus une source d'inhibiteurs, écologiques qui garantissent une efficacité élevée à un prix moins cher. Ces types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques et ils sont biodégradables. La première partie de ce travail est préparé d'extraire 4 différents extraits de la plante Ruta Chalepensis en utilisant du méthanol, du chloroforme et de l'acétate d'éthyle comme solvants. Ces extraits ont été identifiés en utilisant les techniques de chromatographie en phase gazeuse couplée au spectromètre de masse (CG-SM) et de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR- TF). Les propriétés d'inhibition de la corrosion de tous les extraits d'acier API 5L X52 dans le milieu acide chlorhydrique ont été évaluées par la mesure de la perte de poids, mesures électrochimiques: courbes de polarisation linéaire et spectroscopie d'impédance électrochimique et par des caractérisations métallographiques des surfaces. La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'extrait méthanolique sélectionné comme meilleur extrait, en étudiant l'influence de la concentration et de la température sur le processus de la corrosion de l'acier dans 1M HCl. Nos résultats ont montre la potentialité d'utilisé l'extrait méthanolique comme un inhibiteur de corrosion.

**Mots-clés :** Ruta Chalepensis, inhibiteurs de corrosion, flavonoïdes, acier API 5L X52.

## ملخص

توجد عدة طرق لمنع أو تأخير تآكل المواد المعدنية ، ويعتبر استخدام المثبطات من أفضل التقنيات لضمان حمايتهم عند التعامل مع الوسائط العدوانية مثل الوسط الحمضي. أصبحت الزيوت والمستخلصات مصدرا للمثبطات ، التي تمتاز بقلّة كلفتها وبمردوديتها العالية وبمحافظة على البيئة. هذه الأنواع من المثبطات لا تحتوي على معادن ثقيلة ولا مركبات سامة وهي قابلة للتحلل الحيوي. الجزء الأول من هذا العمل تم لإعداد 4 مستخلصات مختلفة من نبات روتا Chalepensis باستخدام الميثانول ، كلوروفورم ، أسيتات الإيثيل كمذيبات. تم فحص هذه المستخلصات باستخدام جهاز قياس الطيف الكروماتوجرافي للغاز (GC-MS) وتقنيات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FT-IR). تم تقييم خاصية تثبيط التآكل لكل مستخلصات على المعدن API 5L X52 في وسط حمض الهيدروكلوريك باستخدام قياس فقدان الوزن والقياسات الكهروكيميائية: منحنيات الاستقطاب والمطيافية الكهروكيميائية للمقاومة والتوصيفات المورفولوجية السطحية. تم تخصيص الجزء الثاني من هذا العمل لأفضل مستخلص بدراسة تأثير التركيز ودرجة الحرارة على عملية التآكل الفولاذ في وسط حمضي في غياب ووجود المانع وتحديد آلية الامتزاز. كشفت نتائجنا عن خصائص تثبيط واعدة لمستخلص الميثانول مقارنة بالمستخلصات الأخرى ، ونقترح إمكانية تطبيق الفلافونويدات من النبات المدروس كمثبطات خضراء ضد تآكل الفولاذ في الوسائط الحمضية.

**الكلمات المفتاحية :** روتا Chalepensis ، مثبطات التآكل ، الفلافونويدات ، API 5L X52 الصلب.

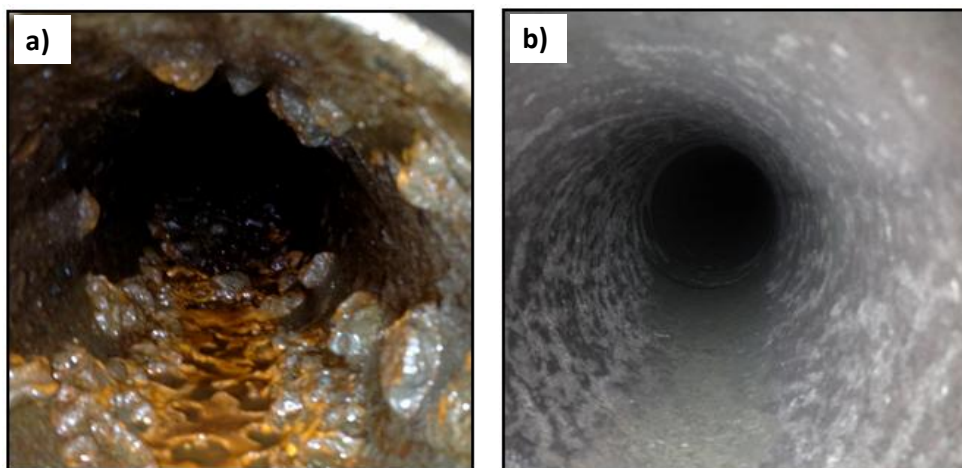
Introduction

Générale

## INTRODUCTION GENERALE

Le transport par canalisation est généralement le moyen le plus économique pour véhiculer des quantités importantes d'hydrocarbures sur de grandes distances terrestres depuis leurs gisements vers les zones de consommation et de transformation. Le choix de l'acier pour la fabrication de ces canalisations reste le choix plus judicieux, de part les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de ce matériau. A nos jours, plus d'un million de Km de réseau de pipelines en exploitation dans le monde sont fabriqués à partir des aciers en carbone de spécification API 5L de grade X52, X60, X65, X70, X80 et même X100. Le nombre à deux chiffres qui suit le «X» indique la résistance minimale au rendement (en milliers de psi) du tuyau produit à ce niveau. Le réseau en Algérie étendu sur plus de 16.000 Km avec des diamètres allant de 8 à 48 pouces, utilise principalement les grades X52 et X70.

Malgré les techniques employées pour la protection des pipelines de la corrosion à savoir : la protection cathodique, emploi des inhibiteurs de corrosion et les revêtements externes et internes, l'acier est sujet d'une corrosion interne. Les produits insolubles résultants de cette corrosion interne, de dépôt bactériens et de tartre non uniformément répartis barrent le transport du fluide ce qui nécessite des décapages réguliers à l'acide chlorhydrique en présence des inhibiteurs synthétiques.



**Figure 1 :** Images internes des pipelines : a) incrustés par des produits de corrosion, b) décapés.

Ces derniers présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. En se basant sur les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures en utilisant les extraits de plantes, comme inhibiteurs de corrosion. 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 les extraits obtenus à partir des feuilles de plante ont une efficacité inhibitrice très satisfaisante. Ces feuilles sont riches en composés phénoliques et polyphénoliques qui sont connus pour leur efficacité inhibitrice. Comme les flavonoïdes sont des substances polyphénoliques présentes dans les plantes, nous envisagerons dans cette étude d'évaluer l'efficacité inhibitrice des extraits flavonoïdes de la plante *Ruta Chalepensis* sur le comportement à la corrosion de l'acier API 5L X52 dans un milieu acide (HCl 1M).

Ainsi, ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

***Le premier chapitre*** est consacré à une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion, et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs verts spécifiques aux métaux ferreux, soulignant ainsi, les paramètres influençant l'inhibition tels que la température et l'agitation. Cette présentation est suivie d'une revue bibliographique liée aux flavonoïdes et leurs propriétés qui peuvent apporter une protection de l'acier contre la corrosion.

***Le second chapitre*** introduit les principales techniques mises en œuvre dans cette étude pour la caractérisation des extraits flavonoïdes, l'étude de l'efficacité inhibitrice des extraits contre la corrosion de l'acier par des méthodes stationnaire et non stationnaire et la caractérisation des surfaces corrodées en présence et en absence des extraits flavonoïdes. Les conditions expérimentales adoptées sont aussi résumés dans ce chapitre.

***Le troisième chapitre***, décrit, tout d'abord, les critères de sélection de la plante *Ruta Chalepensis* et la stratégie expérimentale suivie pour l'étude de l'efficacité inhibitrice de la

plante *Ruta Chalepensis*. Ensuite, il expose le fractionnement et l'identification des quatre extraits flavonoïdes (EM, EC, EAAE et EOAE) des feuilles de la plante *Ruta Chalepensis*. L'activité inhibitrice des quatre extraits, estimée via diverses techniques électrochimiques, est aussi exposée dans ce chapitre. Les résultats d'analyse des surfaces corrodées en présence et en absence de ces extraits ont renforcé le but de cette étude étant de remonter au meilleur extrait présentant une bonne efficacité inhibitrice.

*Le quatrième chapitre*, expose l'influence de la concentration et de la température et le mode d'adsorption de l'Extrait Méthanolique (EM) choisi, sur la surface du métal API 5L X52.

Des conclusions partielles sont données à la fin des différents chapitres. Les points forts de cette étude sont rappelés en conclusion de ce mémoire.

Chapitre I  
Etude  
Bibliographique

## **I.1. INTRODUCTION**

La corrosion est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans un milieu ambiant. Elle s'avère être le phénomène de destruction le plus dangereux des matériaux, lors de leurs interactions chimiques, électrochimiques ou biochimiques avec un milieu agressif. Le quart de la fabrication annuelle mondiale d'acier, à peu près 150 millions de tonnes chaque année, est détérioré par corrosion.

Pour la protection des matériaux contre ce phénomène dévastateur plusieurs méthodes sont préconisées. Soit, on agit sur le matériau lui-même (choix du matériau et les formes adaptées, application des traitements de surfaces, revêtement, ajout des anodes sacrificielles, applications des courants cathodiques), ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (ajout d'inhibiteur de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécifiquement dans les industries pétrolières et gazières durant les traitements de décapage et de détartrage des installations, et pendant l'exploitation des puits de pétrole et les circuits fermés.

Dans ce chapitre, on exposera l'essentiel sur les inhibiteurs de corrosion et leurs mécanismes de réaction.

## **I.2. UTILISATION DES ACIERS DANS LES INDUSTRIES**

L'utilisation de l'acier dans la construction des pipelines remonte à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, bien que les métaux ferreux soient connus depuis environ quarante siècles. Auparavant on employait la fonte qui peut se mouler facilement mais se révèle cassante et impossible à forger. On est progressivement passé, à partir des années 1840, de l'usage de la fonte à celui du fer puddlé, la fonte étant affinée industriellement pour obtenir du fer pur, plus souple et plus facile à laminier, à percer et à forger.

95% des aciers utilisés pour gazoducs sont des aciers micro-alliés à haute résistance (HSLA : High Strength Low Alloy Steels). La qualité de ces aciers est définie dans les spécifications API (American Petroleum Institute).

Nous présenterons dans ce chapitre, une synthèse bibliographique sur les aciers API et leur comportement vis-à-vis de la corrosion.

### **I.2.1. Définition de la norme API**

La norme Américaine définis par American Petroleum Institute, États-Unis est la norme la plus utilisé au monde de la canalisation des produits gaz et pétrole. La branche API5L est destinée aux tubes soudés en acier en ligne.

### **I.2.2 Caractéristiques des aciers de pipelines**

#### **I.2.2.1. Composition chimique**

Chaque élément d'addition a un effet spécifique que l'on résume ci-dessous :

- La faible teneur en carbone et en éléments d'alliage permet de garantir la bonne soudabilité de l'acier ;
- Les éléments d'alliage gamma gènes (Mn, Ni, Cu) abaissent la température de transition  $\gamma \rightarrow \alpha$  de l'acier, favorisant ainsi la germinative des grains fins de ferrite. Ces éléments ont également un effet de durcissant par solution solide.
- Le silicium agit principalement par effet de solution solide, il a également un rôle de désoxydant ;
- L'aluminium est employé comme désoxydant lors des traitements en poche de l'acier liquide, l'aluminium et le silicium sont des éléments alpha gènes, mais ils sont présents de faibles teneurs. La très faible teneur en impuretés (soufre et phosphore) est caractéristique d'une faible teneur inclusion aire et d'une bonne résistance à la corrosion ;
- L'addition de calcium est effectuée lors du traitement de l'acier liquide en poche pour contrôler la morphologie des inclusions ;
- Le vanadium et le titane précipitent à plus basse température, participent ou durcissement final de la ferrite.

Chacun de ces éléments a un rôle vis-à-vis du durcissent par solution solide ou par précipitation.



### I.2.2.2. Caractéristiques mécaniques des aciers API 5L X52

Ces aciers sont produits dans le plus grand respect des normes de qualité afin de satisfaire aux cahiers des charges les plus sévères. La norme de référence est le standard API 5L (American Petroleum Institute).

Ils permettent de satisfaire à des exigences particulières, comme la résistance à la fissuration par l'hydrogène ou une haute ductilité à basse température.

Les principales caractéristiques des aciers pour gazoducs sont leur très haute résistance à la rupture et leur excellente ténacité à très basse température pour les aciers de forte épaisseur. De plus, ces qualités présentent une bonne aptitude au soudage, obtenu grâce à une composition chimique adaptée.

**Tableau I.1** : Caractéristiques mécaniques requises des pipelines en acier de grade API.

	Direction	Epaisseur (mm)	R <sub>e</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	A <sub>50</sub> (%)	KV 0 °C (J)	DWTT 10 °C (%)
Grade B AFCS	T	5 – 20	241 - 448	414 – 758	≥ 28.8	≥ 27	≥ 100
X42 AFCS	T	5 – 20	290 - 496	414 - 758	≥ 28.8	≥ 27	≥ 100
X46 AFCS	T	5 – 20	317 - 542	434 - 758	≥ 27.5	≥ 27	≥ 100
X52 AFCS	T	5 – 20	359 - 531	455 - 758	≥ 26.4	≥ 40	≥ 85
X56 AFCS	T	5 – 20	386 - 544	490 - 758	≥ 24.7	≥ 40	≥ 85
X60 AFCS	T	5 – 20	414 - 565	517 - 758	≥ 23.5	≥ 40	≥ 85
X65 AFCS	T	5 – 20	448 - 600	531 - 758	≥ 23	≥ 40	≥ 85
X70 AFCS	T	5 – 20	483 - 621	565 - 758	≥ 21.7	≥ 40	≥ 85
X80 AFCS	L	5 – 14	-	-	-	≥ 40	-
X80 AFCS	T	5 – 14	552 - 690	621 - 827	≥ 20	-	≥ 85

### I.3. COMPORTEMENT VIS-A-VIS DE LA CORROSION DES PIPELINES

La corrosion est définie comme la destruction chimique, électrochimique, microbiologique et mécanique des matériaux par leur environnement. C'est, en fait, le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate... plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés. La corrosion, du latin « corroder » qui signifie « ronger », traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On peut distinguer les types de corrosion,

spécifique pour les pipelines, suivant l'aspect, le mode d'action du milieu ou les phénomènes physiques concernés.

1. **Corrosion uniforme** : Elle se traduit par une perte d'épaisseur régulière. Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque, qui se mesure soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour.
2. **Corrosion par piqûres** : Elle correspond à une attaque limitée à des zones de très petite surface (environ  $1 \text{ mm}^2$ ), mais pouvant être assez profonde. C'est en particulier le cas des tuyauteries enterrées en acier non allié ou des tuyauteries en acier inoxydable en présence d'eau de mer. Ce type de corrosion devient catastrophique si la profondeur des piqûres devient égale à l'épaisseur du tube. Cependant, très souvent, les conditions de l'attaque se modifiant en fond de piqûre, la corrosion se ralentit et même parfois cesse complètement ; une surépaisseur prévue à l'origine peut alors être une solution valable.
3. **Corrosion fissurante** : C'est une forme de corrosion localisée d'autant plus dangereuse qu'elle peut passer inaperçue jusqu'à la fuite, ou même la rupture de la tuyauterie. Suivant la localisation des fissures à l'échelle microscopique, on distingue :
  - La **fissuration intergranulaire**, où les fissures cheminent entre les grains : c'est le cas de la corrosion des aciers au chrome-nickel type 18-8 non stabilisés, lorsqu'ils sont soumis à un milieu acide après sensibilisation
  - La **fissuration transgranulaire**, caractérisée par des fissures traversant les grains, qui se manifeste principalement dans les cas de corrosion sous tension
4. **Corrosion sélective** : C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'insoupçonné : la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restant non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance. Industriellement, ce phénomène concerne surtout les alliages contenant du zinc, tels que le bronze ou le laiton, où le zinc subit cette attaque sélective en milieu acide. L'adjonction de petites quantités d'étain (environ 1 %) et d'arsenic a permis de mettre au point des laitons insensibles à ce type de corrosion.
5. **Corrosion galvanique** : Ce type de corrosion implique l'existence de deux métaux différents reliés entre eux électriquement et baignant dans un liquide conducteur. L'un des deux métaux, celui qui forme l'anode de la pile ainsi constituée, est attaqué. C'est surtout au niveau de la conception des ouvrages que l'on devra éviter de mettre en présence des métaux différents.

- 6. Corrosion par concentration différentielle :** Une hétérogénéité de concentration soit au niveau du métal, soit, plus souvent, au niveau du milieu agressif, peut donner naissance à une pile génératrice de corrosion. Le cas le plus fréquent est dû à l'apparition d'une différence de concentration en oxygène dans la solution corrosive (effet Evans) : la partie métallique en contact avec la solution pauvre en oxygène devient alors anode et est attaquée. Ces conditions peuvent se présenter dans des zones mortes sans circulation, telles que des crevasses, l'intervalle entre deux tôles d'un joint par recouvrement, sous un dépôt d'oxydes ou de produits de corrosion.
- 7. Corrosion par frottement :** Lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et qu'elles se déplacent l'une par rapport à l'autre, leurs surfaces peuvent se détériorer rapidement et devenir impropres aux mouvements ultérieurs.
- 8. Corrosion sous tension :** Il s'agit d'un type de corrosion accélérée par l'existence de contraintes dans le métal attaqué. Suivant le type de contraintes, statiques ou dynamiques, on distingue parfois la corrosion sous tension de la corrosion sous fatigue. Ce sont en général les tensions résiduelles (soudage ou écrouissage) qui sont la cause de corrosion sous tension, et très souvent un traitement de relaxation suffira pour prévenir ce genre de corrosion. L'acier non allié, en présence de solutions de soude, est particulièrement sensible à la corrosion sous tension et toutes les soudures, même celles des attaches de supports, doivent être détensionnées si elles intéressent la paroi du réservoir ou de la tuyauterie.

#### **I.4. METHODES GENERALES D'ACTION ANTICORROSION**

La corrosion (tout au moins la corrosion électrochimique) étant essentiellement due à la circulation d'un courant entre anode et cathode, on peut penser que toute action tendant à réduire ou à supprimer ce courant limitera ou supprimera la corrosion. Il se peut cependant que, dans certains cas, il soit plus facile d'inverser le courant que de le supprimer, transformant ainsi la pièce à protéger en cathode, qui restera inattaquée : cette dernière méthode constitue la protection cathodique.

Le choix du matériau a certes une importance, mais l'utilisation de métaux ou d'alliages qui ne soient pas attaqués par le milieu corrosif conduirait parfois à des dépenses prohibitives, et l'ingénieur en corrosion doit, avant d'aboutir à cette extrémité, rechercher tous les moyens de protection efficaces et bon marché.

Il est habituel de faire la distinction entre l'action exécutée sur le milieu, et l'action sur le métal. Nous préférons nous placer au point de vue du constructeur et distinguer :

- Les méthodes de protection avant la mise en service;
- Les méthodes de protection des tuyauteries en service.

#### **I.4.1. Choix du matériau**

Le choix d'un matériau approprié constitue donc la méthode la plus radicale pour éviter la corrosion. On pourra, par exemple, utiliser un métal noble ou, plus souvent, un alliage passivable (tel que les alliages d'aluminium, les alliages à base de nickel ou de titane, ou, surtout, les aciers inoxydables (Michael, 1997)). En présence de produits chimiques, les problèmes de corrosion sont plus complexes. Une variation de composition ou la présence d'impuretés dans la solution peuvent modifier le comportement du matériau.

#### **I.4.2. Protection du métal avant la mise en service**

Ce type de solution sera adopté lorsqu'il n'est pas possible d'agir sur le milieu soit pour des raisons de difficultés en exploitation ou de coût, soit parce qu'il n'est pas souhaitable de polluer le fluide corrosif.

##### **I.4.2.1. Revêtements minéraux et organiques**

Les peintures constituent le moyen le plus courant de protection contre les risques de corrosion peu importants. Ce sont des mélanges de pigments insolubles en suspension dans un liquide généralement organique qui, après application sur un support, se durcit soit par évaporation d'un solvant, soit par oxydation ou polymérisation en laissant une pellicule solide, appelée feuil, adhérent à la surface à protéger.

##### **I.4.2.2. Revêtements métalliques**

Ces revêtements sont constitués par une couche d'un métal résistant bien à la corrosion dans le milieu considéré. Suivant la position du métal de protection dans l'échelle des potentiels de dissolution, on distingue les revêtements cathodiques et les revêtements anodiques.

#### **I.4.3. Protection des tuyauteries en service**

##### **I.4.3.1. Protection cathodique**

La protection cathodique doit fonctionner pendant la durée de vie de l'ouvrage et maintenir la totalité de la surface exposée à l'électrolyte au delà d'un seuil d'immunité

dépendant de la nature du métal. Par ailleurs le niveau de potentiel doit demeurer en deçà d'une limite pour éviter une dégradation des propriétés mécaniques (fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance) ou du revêtement (décollement/alcalinisation). L'analyse préalable des paramètres de l'électrolyte et de l'ouvrage est essentielle pour sa conception.

#### **I.4.3.1. La protection anodique**

Certain métal tel que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégé efficacement en les plaçant en anodes et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique. Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un appareil électronique appelé potentiostat.

#### **I.4.3.3. Utilisation d'inhibiteurs de corrosion**

Selon la norme internationale ISO 8044 et la National Association of Corrosion Engineers (NACE) (Benard, 1969), un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). À l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène).

### **I.5. CONDITIONS D'UTILISATION D'UN INHIBITEUR**

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose (Heitz, 1975).

Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

## **I.6. PROPRIETES**

Un inhibiteur de corrosion abaisse la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.

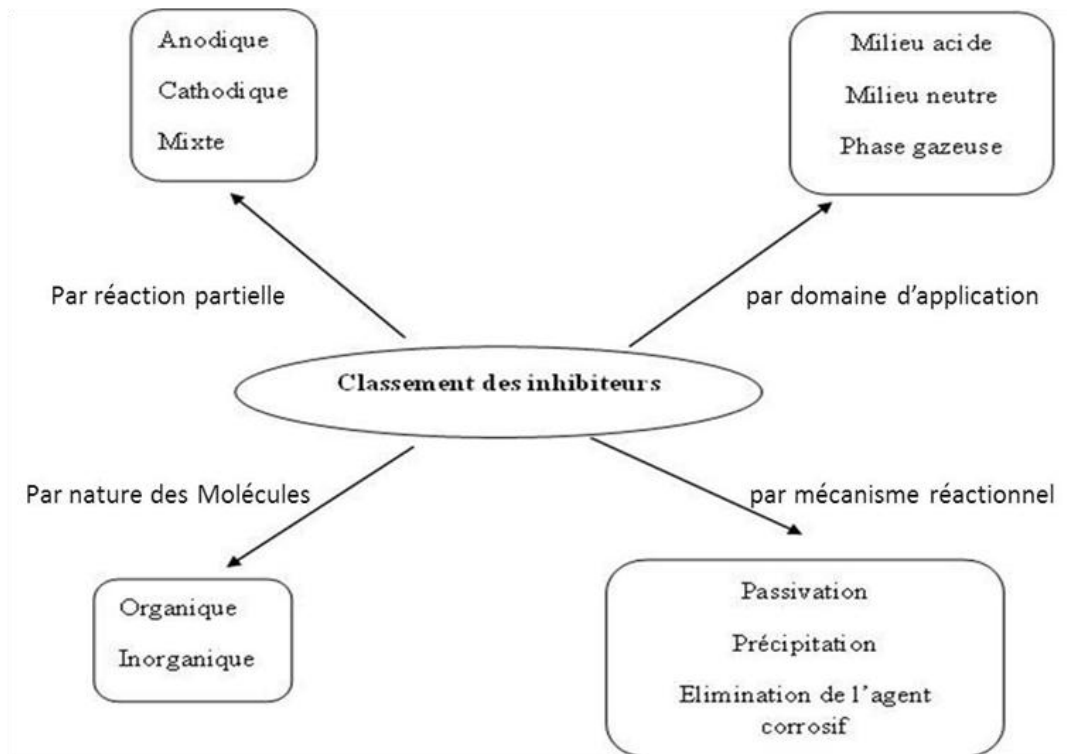
Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation, et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage, etc.), ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, etc.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface telles que peinture, graisse, huile, etc.

## **I.7. CLASSIFICATION DES INHIBITEURS**

Il n'existe aucun critère unique pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possibles, nous différencions les inhibiteurs selon (figure I.1):

- Leurs natures chimiques : minérale ou organique ;
- Leurs mécanismes d'action sur les réactions de corrosion dans les zones anodiques, cathodiques ou combinées ;
- Leurs domaines d'applications ;
- Leurs modes d'actions : ils peuvent s'adsorber chimiquement ou électrostatiquement, ou bien former une couche protectrice à la surface du métal.



**Figure I.1** : Classement des inhibiteurs de corrosion

### I.7.1. Natures chimiques

Une multitude de molécules minérales et organiques sont indiquées comme inhibitrices de corrosion.

#### A. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits de dissociation assurent le phénomène d'inhibition. Les principaux inhibiteurs sont :

- Des anions types  $XO_4^{-n}$  tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates...
- Des cations sont essentiellement  $Ca^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $OH^-$

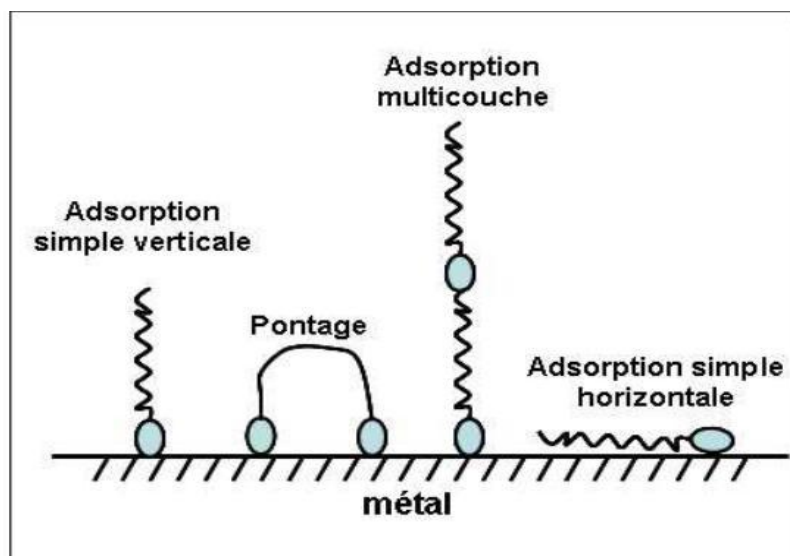
Pour des raisons environnementales, le nombre de molécule en usage diminue. Les produits efficaces présentent un côté néfaste pour la nature. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Al^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ...), efficaces contre la corrosion et non toxiques, ont été développés.

## B. Les inhibiteurs organiques

Pour des raisons d'écologie et de toxicité, les molécules organiques ont un avenir certain comme inhibiteurs de corrosion. Leur utilisation est préférée aux inhibiteurs inorganiques. Généralement, ces inhibiteurs ont des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Ceux contenant du soufre ont une efficacité beaucoup plus élevée que ceux contenant de l'azote. Le soufre libère plus d'électron que l'azote. Les groupes fonctionnels usuels permettant leur fixation sur le métal sont :

- Amine ( $\text{NH}_2$ ).
- Mercapto ( $-\text{SH}$ ).
- Hydroxyles ( $-\text{OH}$ ).
- Carboxyle ( $-\text{COOH}$ ).

La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaires de l'inhibiteur. Il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice.



**Figure I.2** : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique (Fiaud, 2000).



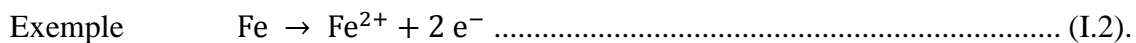
### I.7.2. Mécanisme d'action

Dans le domaine industriel nous faisons souvent appel à l'utilisation des acides; or les métaux et les alliages sont généralement agressés par les solutions acides. Pour cela, les inhibiteurs organiques, avec leurs modes d'actions qui résultent en général de leur adsorption sur la surface du métal, sont fréquemment utilisés. Tout dépend du choix de l'action de la solution acide, de sa concentration, de la température ainsi que du matériau métallique exposé.

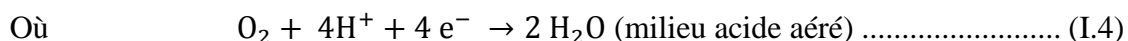
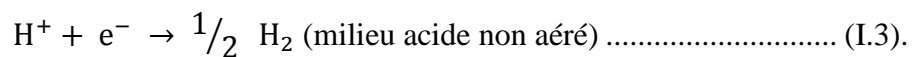
En créant une barrière entre le métal à protéger et l'électrolyte, les inhibiteurs de corrosion agissent. Une fois fixés à la surface du métal ; ils agissent soit par formation d'un produit insoluble, soit par formation d'un film d'oxyde ou bien par formation d'un film adsorbé.

Le classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide qui met en jeu au moins deux réactions :

Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation).



Une réaction cathodique de réaction d'un oxydant de la solution :

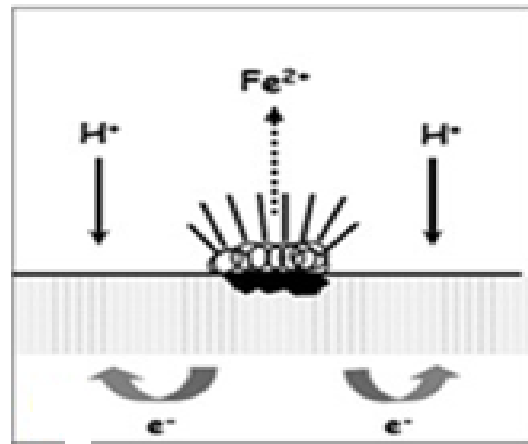


L'inhibiteur diminue la vitesse de l'une des deux réactions, et dans certains cas les deux à la fois.

#### A. Inhibiteurs anodiques

Ils sont à l'origine de la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique les réactions électrochimiques en bloquent les sites anodiques (siège qui modifie d'oxydation du métal c.à.d. les hydroxydes insolubles qui a déposent sur la surface du métal en tant que film insoluble et imperméable à l'ion métallique. L'hydrolyse des inhibiteurs se traduit par les ions OH<sup>-</sup>). Nous observons une certaine précaution avec l'utilisation des inhibiteurs anodiques. Pour éviter que la partie exposée ne se corrode en piqure profonde, il

faut que le film protecteur ne soit endommagé par une dissolution ou par une rayure, ou que la quantité d'inhibiteur ne soit insuffisante pour restaurer le film.



**Figure I.3 :** L'effet des inhibiteurs anodiques inorganiques.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.

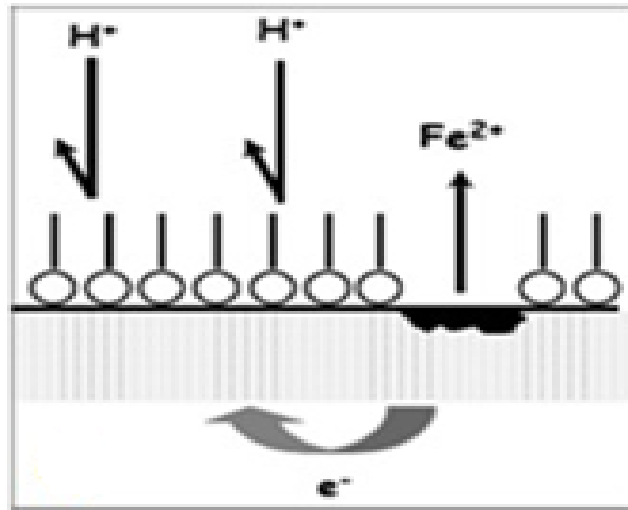
### B. Inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de réduction d'oxygène en milieu neutre aéré, ou siège de réduction de proton  $H^+$  en milieu acide). La diminution de la vitesse de la réaction cathodique est due à l'action des inhibiteurs cathodiques engendrant un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moindres. Ce sont les cations qui peuvent se déplacer vers la surface cathodique pour former des films adhérents et compacts en précipitant sous forme de sels basiques ou d'hydroxydes. Suivant leur mode d'action, on peut les classer en trois catégories.

- Les poisons cathodiques : Ils rendent plus difficile la réduction des ions  $H^+$ . Ce sont par exemple les composés à base d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth. Toutefois, ces composés inhibant la recombinaison moléculaire de l'hydrogène, favorisent sa pénétration dans le matériau et peuvent donner lieu à la formation de cloques ou à une fragilisation par l'hydrogène.
- Les précipités cathodiques : Les carbonates de calcium et de magnésium ont tendance à précipiter sur les sites cathodiques qui présentent un pH plus élevé. De même, les sels de zinc peuvent précipiter sous forme d'hydroxydes. Dans le cas de l'utilisation de ce type

d'inhibiteur, le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice.

- Les désoxygénants : Au-dessus d'un pH de 6, la corrosion de l'acier est liée à la présence d'oxygène dissous. L'addition de composés tels que les sulfites ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ou l'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) permet d'en diminuer la concentration. Toutefois, l'ajout de catalyseurs est souvent nécessaire.



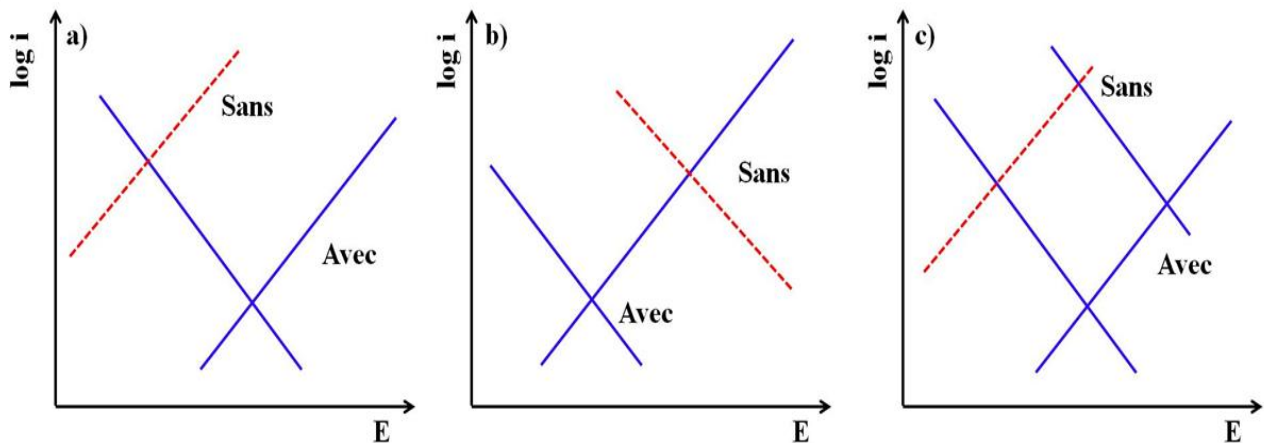
**Figure I.4** : Mécanisme des inhibiteurs cathodiques.

Ces inhibiteurs sont plus sûrs que les inhibiteurs anodiques. En effet, ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée, même en cas de sous-dosage.

### C. Inhibiteurs mixtes

Ils agissent simultanément sur les processus cathodiques et anodiques et réduisent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion.

La figure I.5 montre schématiquement les courbes de polarisation et l'influence de ces trois types d'inhibiteurs dans un système où la cinétique des réactions partielles suivent l'équation de Butler- Volmer.



**Figure 1.5 :** Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur a) Anodique, b) Cathodique, c) Mixtes.

Au vue de ces notions générales, nous disons que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- Un aspect "mécanisme" (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).
- Un aspect "morphologie" (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale).

### I.7.3. Domaine d'application

Souvent classer selon leur domaine d'application, les inhibiteurs de corrosion sont utilisés en milieu aqueux, organique ou gazeux. Le pH détermine le choix en milieu aqueux. Lors d'opérations de décapage ou de détartrage, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique (milieu acide) de l'acier. Ils protègent les conduites des circuits de refroidissement (milieu neutre/ alcalin). Ils sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans les carburants ou dans les peintures (milieu organique). Ils sont employés pour protéger les structures métalliques lors du transport et de stockage (phase gazeuse). Pour cet effet, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés. Le classement des inhibiteurs se catalogue par quatre mécanismes réactionnels :

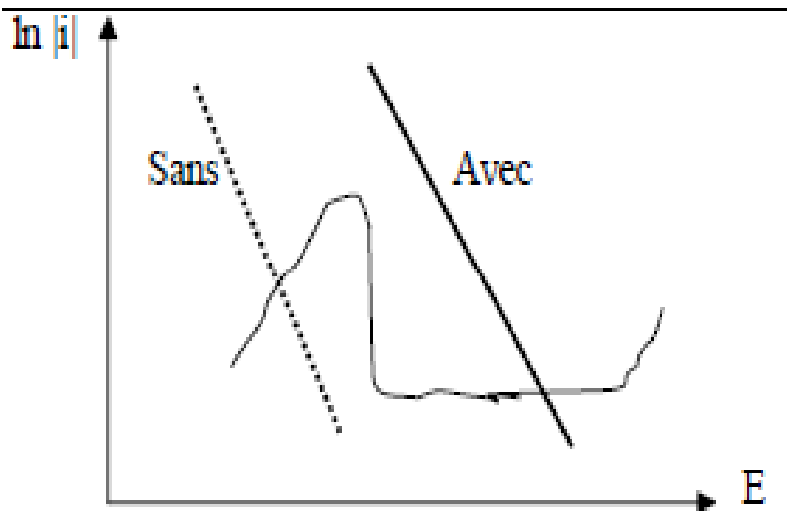
#### A. Élimination de l'agent corrosif

L'inhibition par l'élimination de l'agent corrosif n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ou d'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) ajoutée

à l'eau préalablement dégazée et désionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion.

### B. Inhibition par passivation

Les inhibiteurs oxydants augmentent la densité de courant partiel cathodique, de façon à permettre une passivation spontanée du métal. Le potentiel de corrosion se déplace alors du domaine actif au domaine passif (voir la figure I.6).



**Figure I.6 :** Passivation d'un métal par un inhibiteur oxydant.

Une passivation spontanée n'est possible que si, au potentiel de passivation du métal, la densité de courant partielle cathodique dépasse, en valeur absolue, la densité de courant de passivation. Cette condition est valable pour toute la surface, y compris les recoins. Dans le cas contraire, des piles de corrosion peuvent s'établir entre les endroits actifs et passifs et une corrosion rapide du métal dans les recoins s'ensuit. Une protection efficace avec des inhibiteurs oxydants n'est donc possible que si l'inhibiteur accède en quantité suffisante à toutes les parties de la surface exposée. Il faut donc maintenir une concentration suffisante d'inhibiteur et maîtriser les conditions hydrodynamiques. En raison de leur toxicité, les inhibiteurs oxydants les plus puissants (chromates et nitrites) sont de moins en moins utilisés. Leur emploi se limite à certains systèmes à circuit fermé. On les remplace fréquemment par des molybdates ou des silicates.

### C. Inhibition par précipitation

De nombreux inhibiteurs utilisés forment des couches superficielles par précipitation ou par polymérisation. Les polyphosphates ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) et les organo-phosphates font partie de

cette catégorie d'inhibiteurs. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène.

#### **D. Formation d'un film intégrant les produits du substrat**

A partir de leur mode de fixation sur la surface métallique, on distingue deux sortes d'inhibiteurs ; des inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface", et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal, alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

### **I.7.4. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique**

En général, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Il est évident que cette surface comble le manque en captant atome et molécule environnants. Les interactions principales, responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, sont :

- Physisorption (formation de liaisons faibles)
- Chimisorption.

Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

#### **A. Adsorption physique (physisorption)**

L'adsorption est le fait de liaisons faibles de type de forces de Van Der Waals (force électrostatique) créées entre les ions ou les dipôles des molécules de l'inhibiteurs et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion par rapport à son potentiel de charge nulle  $E_0$ . Lorsque le potentiel de corrosion a une valeur inférieure à  $E_0$ , l'adsorption des cations est favorisée ; à contrario, les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à  $E_0$ .

L'adsorption des cations d'inhibiteur se fait d'une manière coopérative ou concurrentielle avec les ions halogènes. Pour l'adsorption coopérative, les ions organiques sont adsorbés sur la surface du métal recouverte par un film d'ion halogène déjà adsorbés. Dans l'autre cas, le

composé organique déplace les molécules d'eau adsorbées et les remplace avec les ions halogène. En outre, la physisorption est un processus relativement rapide, indépendante de la température et caractérisée par une faible énergie d'adsorption.

### **B. Adsorption chimique**

Le mécanisme, fréquemment utilisé, est la chimisorption au lieu du mécanisme de physisorption. Ils engendrent une efficacité plus importante de l'inhibiteur, celle-ci est due à des énergies de liaisons conséquentes. Il en découle une profonde modification des répartitions des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces en présence sont de mêmes types que celles à l'origine de la formation des liaisons chimiques. Cette adsorption est souvent irréversible (ou difficilement réversible), spécifique pour chaque métal et engendre une couche mono moléculaire. On remarque un transfert de charge ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales insaturées de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes.

La présence de substituent, doués d'effet donneur et de liaisons multiples d'hétéroatomes, favoriseront le transfert des électrons. D'autres recherches parlent de principe d'acide et de base de Lewis pour mettre en évidence l'adsorption chimique des inhibiteurs de corrosion. L'efficacité inhibitrice augmente dans l'ordre suivant :  $O < N < S < P$ .

## **I.8. ISOTHERMES D'ADSORPTIONS**

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur expriment la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espace adsorbée et la concentration en solution. Les isothermes d'adsorptions fréquemment utilisées sont celles de Langmuir, de Temkin et de Frumkin. Pour une description adéquate de ces isothermes, l'accent doit être mis sur les conditions nécessaires à leurs validités dans chacun des cas.

### **I.8.1 Isotherme de Langmuir**

Le modèle de Langmuir suppose l'existence à la surface d'un nombre fixe de site. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, En négligeant les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. La vitesse

d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction des sites d'adsorption non occupée  $(1 - \theta)$ ,  $\theta$  représente la fraction de sites occupée par l'inhibiteur ( $0 < \theta < 1$ ).

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \dots \dots \dots (I.5)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupée par les particules adsorbées :

$$V_{dés} = K_{dés} \theta \dots \dots \dots (I.6)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} = K_{dés} \theta \dots \dots \dots (I.7)$$

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

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b C_{inh} \dots \dots \dots (I.8)$$

La fraction de sites  $\theta$ , appelée taux de recouvrement de la surface, est donnée par l'équation :

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1+b C_{inh}} \dots \dots \dots (I.9)$$

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

### I.8.2. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient en compte les hétérogénéités de la surface en précisant que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat causée par la présence des hétérogénéités. L'isotherme de Temkin est exprimée sous

la forme :

$$b C_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp^{-a(1-\theta)}} \dots \dots \dots (I.10)$$

Il existe une attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$ . Les constantes de vitesses chimiques sont fonction de  $\theta$ .

Où  $a$  : Constante d'interaction entre particules adsorbées.

$b$  : Coefficient d'adsorption ;  $C_{inh}$  concentration dans l'électrolyte.



### I.8.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme d'adsorption de Frumkin est basé sur celui Langmuir en tenant en compte des interactions latérales entre les molécules adsorbées. Suite à ces interactions, le recouvrement de la surface peut être alors limité (ou favorisé) par les répulsions (attractions) latérales entre les espèces adsorbées. Ce type d'isotherme dépend, à la fois, des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. L'équation de Frumkin est donnée par :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp^{-f\theta} = k C_{inh} \dots\dots\dots (I.11)$$

Où C : Concentration en produit adsorbé.

f : Paramètre reliant la variation de l'énergie libre d'adsorption avec  $\theta$ .

K : Constante d'équilibre de la réaction d'adsorption. Elle est reliée à l'énergie d'adsorption par la relation suivante :

$$K = 1/55.5 e^{\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}} \dots\dots\dots (I.12)$$

Pour  $f = 0$ , on retrouve le cas particulier, sans interactions entre molécules adsorbées, de Langmuir. Le cas le plus généralisé pour ( $f \gg 0$ ), est donné par les isothermes de Frumkin et de Temkin.

En général, il est très délicat de définir quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. Nous soulignons simplement que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir.

### I.9. INHIBITEUR DE CORROSION EN MILIEU ACIDE

Il s'est avéré que les inhibiteurs utilisés fréquemment en milieu acide sont des molécules de type organique. Leur intervention dans les processus réactionnels de corrosion pour réduire la vitesse a lieu après leur action par adsorption à la surface des métaux. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

### **I.9.1. Inhibiteurs organiques en milieu acide**

Dans les milieux acides, le choix des inhibiteurs dépendra de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques, pour une utilisation industrielle optimale.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

#### **I.9.1.1. Inhibiteurs organiques azotés**

Cette classe de composés est d'utilisation classique pour éviter la dissolution de l'acier en milieu chlorhydrique, nous citons :

- Les alkylamines (avec des squelettes à 10-12C)
- Les arylamines (dérivés de l'aniline)
- Les diamines (avec des squelettes à 6-12C)
- Les amines tertiaires ( $R_1R_2R_3N$ )
- Les pyridines
- Les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine...)

#### **I.9.1.2. Inhibiteurs organiques soufrés**

Ils sont d'utilisation moindre que les inhibiteurs organiques azotés. Leur efficacité est notable surtout à température élevée. Le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène  $H_2S$  favorise la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers, en particulier ceux résultant de l'emploi de composé soufré en milieu acide. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ( $H_2N-CS-NH_2$ ), également, sont utilisés :

- Les mercaptans ( $RSR'$ )
- Les composés sulfonium ( $RR'R''S$ )
- Les sulfoxydes ( $RR'SO$ )
- Les thiocyanates ( $RSCN$ )
- Les thiazoles ( $C_3H_3NS$ )

### I.9.1.3. Inhibiteurs organiques oxygénés

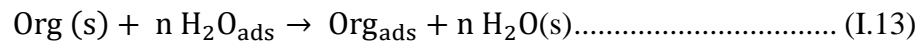
Peu nombreux par rapport aux inhibiteurs azotés ou soufrés, l'élément actif de ces composés est l'oxygène. Les plus utilisés en tant que inhibiteur en milieu acide chlorhydrique, pour leur efficacité élevée, sont les alcools acétyliques, parmi les quels l'alcool propargylique, le butyne-2-diol-1-4. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température suite à la formation de film polymère catalysés par le fer.

Les molécules de type organique agissent à la surface des métaux par adsorption, avant l'intervention dans le processus réactionnelle de corrosion pour en atténuer la vitesse par l'intermédiaire des mécanismes suivants :

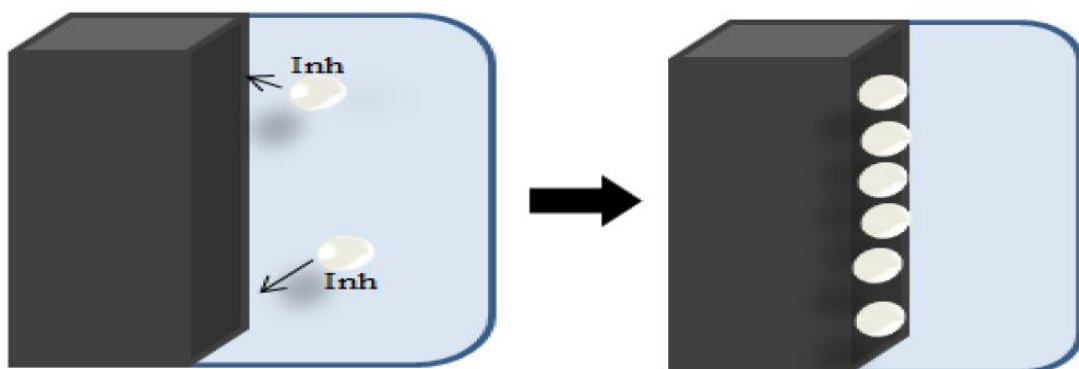
- Changement de structure du double couche à l'interface métal/électrolyte ; les vitesses de réactions électrochimiques sont ainsi affectées.
- La formation d'une véritable barrière physique.
- La diminution de la réactivité du métal.
- La participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

A cause de leur caractère polaire dans les solutions aqueuses, les molécules s'adsorbent à la surface du métal. A ce moment, les inhibiteurs organiques efficaces déplacent les molécules d'eau adsorbées.

D'après Bockris, l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.



**Figure I.7 :** Mécanisme d'actionnement de l'inhibiteur organique : agissant par adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.

La connaissance des facteurs, influençant le phénomène d'adsorption des inhibiteurs, est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

### **I.10. PARAMETRES INFLUENÇANT SUR LE PHENOMENE D'INHIBITION**

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés.

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent. Chacun suivant sa propre cinétique. Ils conduisent le système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes dépendent en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface.

#### **I.10.1. Salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires. D'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et d'autre part la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux.

#### **I.10.2. Température**

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide, a fait l'objet de plusieurs articles ; lors de décapages et détartrages à haute température, pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, les inhibiteurs ont pour rôle de protection ces dernières face aux attaques acides.

(Gomma, 1998) a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés soit pour la protection de l'acier (par les acides tartarique et/ou malique en présence ou non de cations fer dans l'intervalle 35-55°C ), soit pour la protection du cuivre (par le benzotriazole dans l'acide sulfurique dans l'intervalle 30-65°C ). Ces deux études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température. (Chetouani, 2005) (Chetouani, 2002), ont abouti aux mêmes constatations lors d'essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bipyrazolique et de dérivés de la pyridazine sur la corrosion du fer pur en milieu acide dans l'intervalle de températures 20-80 °C.

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion. Elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau.

### **I.10.3. Conditions hydrodynamiques**

De par les divers domaines d'applications de l'inhibiteur, l'étude de l'influence de l'hydrodynamique sur la formation et la tenue du film est incontournable. En effet, ce paramètre conditionne considérablement le transport de masse à l'interface.

L'influence de l'hydrodynamique sur les performances des inhibiteurs de corrosion, en régimes laminaire et turbulent, a fait l'objet de relativement peu d'études.

En général, l'effet de la vitesse est défavorable aux performances d'un inhibiteur de corrosion, particulièrement lorsque des régimes turbulents sont atteints. Cependant, dans certains environnements, il arrive que de faibles vitesses soient favorables à l'efficacité de l'inhibiteur. Pour des régimes turbulents, une réduction des performances de l'inhibiteur est observée quand les débits de fluide sont en hausse. Cette évolution est attribuée à un endommagement voire à une éjection du film sous l'effet des turbulences ou impacts de bulles à l'interface.

## **I.11. TOXICITE DES INHIBITEURS**

La toxicité est une propriété d'un produit chimique qui cause des dégâts dans le corps d'un organisme vivant. Elle peut agir sur les systèmes des organes (dans le corps humain) comme le foie ou les reins, et peut aussi perturber le processus biochimique (mécanisme de la formation du sang) et le système d'enzyme. Les effets toxiques sont reconnaissables aux syndromes suivants :

- L'irritation, la toux, le mal de poitrine et l'étouffement sont dûs à une intoxication du système respiratoire.
- la nausée, le vomissement et la diarrhée sont dûs à une intoxication d'organes digestifs comme l'estomac et les intestins.
- Le mal de tête, la dépression... avec une possibilité de comas sont dus au fait que la toxine ait atteint le cerveau et la Moelle épinière
- L'anémie est due au fait que le sang soit affecté par une toxine.

La plupart des inhibiteurs organiques sont des substances toxiques. Ils peuvent être classés comme : Irritants, asphyxiant, anesthésiques et narcotiques, poisons systémiques, sensibilisateurs, cancérigènes, mutagènes, tératogènes.

## I.12. L'INHIBITION DE LA CORROSION PAR LES SUBSTANCES NATURELLES

La majorité des inhibiteurs commerciaux sont des composés organiques qui sont, à la fois, coûteux et toxiques. Afin de remédier à leurs effets vis-à-vis de l'environnement, des alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont vu le jour à partir des composés naturels à base de plantes.

Il est reconnu que les plantes ont des structures moléculaires complexes avec des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables. L'utilisation de substances naturelles est intéressante car elles sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses, et présentent une disponibilité abondante. Des études ont montré la grande potentialité des produits végétaux pour leurs applications en qualité d'inhibiteur de corrosion dans différents milieux corrosifs. Actuellement, plus de 4000 articles relatent l'action inhibitrice (corrosion) des extraits naturels de plantes. Nous exposons ci-dessous quelques études dédiées à l'inhibition des différents types d'alliage fer-carbone (acier inoxydable, acier doux, API5L.....) par des extraits naturels de plantes (tableau I.2).

### **Tableau I.2 :** Des études Inhibiteurs de corrosion des différents types d'alliage fer-carbone par des extraits naturels de plantes

Diverses parties de plantes : feuilles, tiges, racines, écorces, fleurs, huiles, pelures de fruits et graines d'une grande variété de plantes ont été utilisées et testées pour l'inhibition de la corrosion dans un milieu HCl. L'ensemble des travaux cités, montrent la potentialité de ces extraits de plantes à inhiber la corrosion en milieu salin ou acide même en présence des chlorures et à des températures élevées. Le choix des feuilles des plantes semble le plus adéquat pour l'inhibition de la corrosion.

Plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées pour étudier d'une part la surface des matériaux corrodés en présence et en absence des inhibiteurs tels que le Microscope Electronique à Balayage (MEB), la Diffraction par Rayons X (DRX) et la Spectroscopie Photoélectronique par Rayons X (SPX) et d'autres part pour déterminer les groupements fonctionnels appartenant aux plantes étudiées tels que, Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF), La chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP), la Spectroscopie par Résonance Magnétique (SRM) et la spectroscopie Ultra-Violet-Visible (UV-Visible). Par contre, l'efficacité inhibitrice des extraits étudiés a été déterminée par voie électrochimique à



l'aide des techniques stationnaire (polarisation linéaire) ou non stationnaire (impédancemétrie) ou par perte de poids.

Nous remarquons, aussi, que la majorité des extraits étudiés inhibent à la fois les réactions cathodiques et anodiques, en s'adsorbant sur la surface des aciers. L'isotherme d'adsorption de Langmuir s'est avéré le mieux adapté, car la plupart des extraits étudiés obéissent à cette isotherme.

L'analyse de la structure chimique de certains des constituants extraits de plantes révèle que toutes les molécules sont des hydrocarbures à longue chaîne portant un groupe polaire à l'une ou l'autre extrémité. Les groupes polaires contiennent des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre. En effet, les extraits naturels de plante sont de riches sources de composés organiques. Riggs (Riggs, 1973) a montré que les paramètres structuraux influencent significativement l'efficacité des inhibiteurs organiques :

- La structure géométrique ;
- La longueur de la chaîne carbonée ;
- Le type de liaison à travers la molécule ;
- Le type d'atomes et les caractéristiques des groupes moléculaires présents dans la molécule ;
- La capacité moléculaire à former une couche continue sur la surface métallique ou une liaison chimique ;
- La capacité de réagir et de former un complexe avec des atomes et des ions métalliques ou avec les produits de corrosion ;
- La force de liaison formée avec la surface métallique.

D'autres études ont attribué l'activité d'inhibition de la corrosion, de ces extraits de plantes, à la présence de constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, flavonoïdes etc, et que la protection des aciers contre la corrosion est plus améliorée en présence de tanins, de cellulose et de composés polycycliques.

A partir de cette analyse bibliographique, nous remarquons que la partie la plus étudiée des plantes pour l'inhibition de l'acier est les feuilles. Ces derniers sont riches en composés polyphénoliques et phénoliques, dont l'efficacité inhibitrice a été prouvée pour des composés de synthèse type oaminophénol, le catéchol, salicaldehyde et l'acide salicylique sur l'acier en carbone dans un milieu acide. Les études ont montré que les composés phénoliques de



synthèses testés individuellement agissent comme inhibiteur mixte et que leur efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de leurs concentrations mais diminue avec l'élévation de la température. Au niveau des plantes, les flavonoïdes sont des pigments de la famille des polyphénols, d'où l'intérêt de notre étude.

### **I.12. RELATION ENTRE LA STRUCTURE MOLECULAIRE DES INHIBITEURS ET EFFICACITE INHIBITRICE**

Parmi les inhibiteurs de corrosion acide, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

D'autres paramètres structuraux peuvent influencer l'efficacité des inhibiteurs, nous retiendrons essentiellement :

- L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution.
- Le poids moléculaire des composés impliqués, pris à des concentrations égales. Un accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines, nitriles ou mercaptans peut entraîner une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Ce résultat est attribué à l'effet inductif des groupements méthyle.
- La configuration moléculaire qui a été clairement mise en évidence avec des composés tels que les sulfites et les amines aliphatiques. Des auteurs considèrent que la présence des composés inhibiteurs réduit la surface du métal électrochimiquement réactionnel.
- L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément.

La synergie est obtenue par des composés possédant plusieurs groupements fonctionnels : c'est l'effet de la synergie intramoléculaire.

Plusieurs travaux ont été réalisés afin de corréler l'effet des substituants à l'efficacité d'inhibition des molécules à base de pyridine (Chetouani, 2012) (Belkaid, 2012), d'aniline (Talati, 2005). Généralement, la substitution d'un hydrogène par un élément donneur d'électrons augmente la densité électronique au niveau du groupement fonctionnel et favorise la chimisorption, il en résulte donc une meilleure efficacité inhibitrice.

Plusieurs auteurs, dans leurs travaux sur les imines cycliques, ont montré que l'augmentation de l'angle de la liaison C-N-C avec le nombre de carbones, conduit à une meilleure disponibilité des électrons libres sur l'azote. Ce résultat explique l'efficacité inhibitrice remarquable de l'imine cyclique à 9 atomes de carbone.

Quand le recouvrement de la surface augmente, différentes interactions latérales entre les espèces adsorbées peuvent se développer. De telles interactions peuvent influencer l'efficacité inhibitrice. Ainsi, dans le cas des molécules contenant de longues chaînes hydrocarbonées, les interactions de Van der Waals entre le substrat et l'électrolyte, conduisent souvent à une forte adsorption, donc une augmentation d'inhibition.

Les molécules organiques utilisés comme inhibiteurs contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que -NH<sub>2</sub> (amine) ; -OH (hydroxyle) ; -PO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (méta phosphate). La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, bloque partiellement la surface active (figure I.2).

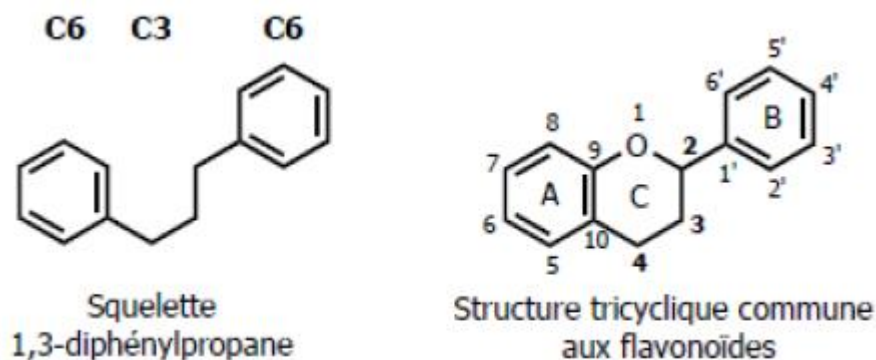
### **I.13. GENERALITE SUR LES FLAVONOÏDES**

Le terme flavonoïde désigne une très large gamme de composés naturels appartenant à la famille des polyphénols. Ils sont considérés comme des pigments quasi universels des végétaux. Structuralement, les flavonoïdes se répartissent en plusieurs classes de molécules, dont les plus importantes sont les flavones, les flavonols, les flavanones, les dihydroflavonols, les isoflavones, les isoflavanones, les chalcones, les auronnes, les anthocyanes et les tanins.

Ces diverses substances se rencontrent à la fois sous forme libre ou sous forme de glycosides. On les trouve, d'une manière très générale, dans toutes les plantes vasculaires, où ils peuvent être localisés dans divers organes : racines, tiges, bois, feuilles, fleurs et fruits, et aussi dans le miel.

### I.13.1. Structure des flavonoïdes

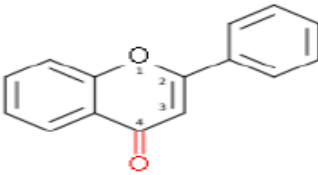
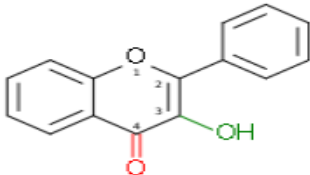
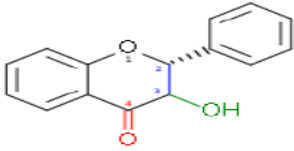
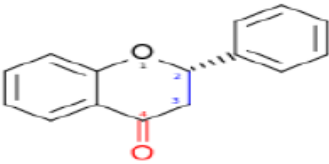
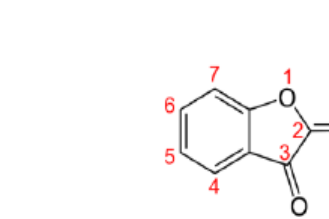
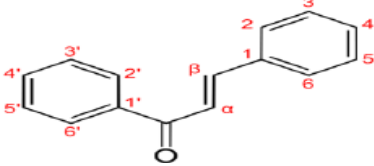
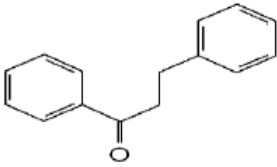
Les flavonoïdes présentent un squelette de base à 15 atomes de carbone, fait de deux cycles benzéniques C6 reliés par une chaîne en C3. La structure d'un flavonoïde s'organise toujours autour d'un squelette 1,3- diphenylpropane C6-C3-C6 (Figure I.8), décrit par une nomenclature spécifique. Les deux cycles benzéniques sont nommés cycle A et cycle B. Le chaînon propyle C3 peut être complété par une fonction éther formant ainsi un cycle central, appelé cycle C.



**Figure I.8 :** Structures des flavonoïdes : enchaînement C6-C3-C6

Les flavonoïdes se divisent en plusieurs sous-classes qui se distinguent par une diversité fonctionnelle au niveau des positions 2, 3 et 4 du cycle C (Figure I.8). Par ailleurs, au sein d'une même sous-classe, les possibilités de substitution des cycles A et B sont multiples : onze carbones du squelette flavonoïde peuvent porter un substituant de type hydroxyle, méthoxyle, méthyle, isoprényle ou benzyle. Chaque groupement hydroxyle, ainsi que certains carbones, peuvent être conjugués avec un sucre et le glycoside correspondant peut être acylé à partir d'un acide phénolique ou aliphatique. La distinction des sous-classes se fait sur la conformation de cette structure centrale C. le Tableau I.3 exposera les différentes classes de flavonoïdes.

**Tableau I.3 :** Différentes classes de flavonoïdes en fonction de leurs structures chimiques

Classe	Squelette
FLAVONE	 <p>2-phénylchromén-4-one</p>
FLAVONOL	 <p>3-hydroxy-2-phénylchromén-4-one</p>
DIHYDRO FLAVONOL ou FLAVANOL	 <p>3-hydroxy-2,3-dihydro-2-phénylchromén-4-one</p>
FLAVANONE	 <p>2,3-dihydro-2-phénylchromén-4-one</p>
AURONE	
CHALCONE	
DIHYDROCHALCONE	

### I.13.2. Distribution des flavonoïdes

Les flavonoïdes sont largement abondants dans les légumes, feuilles (salade, choux, épinards, etc.), ainsi que dans les téguments externes des fruits. Récemment, de nombreux travaux ont montré que certains fruits et légumes sont très riches en flavonols, flavones et flavanones. Le tableau I.4 regroupe la distribution nutritionnelle de certains flavonoïdes.

**Tableau I.4 :** Sources alimentaires des flavonoïdes.

Flavonoïdes	Aliment
<b>Flavonols</b>	
kaempférol	Radis, brocoli, thé noir
quercétine	Oignon, pomme, olive, tomate
myricétine	Canneberge, vin rouge
Quercétine-3-glucoside	oignon
Quercétine-3-rhamnoglucoside (rutine)	Thé noir
<b>Flavones</b>	
chrysin	Peau des fruits
apigénine	Persil, thym, romarin, céleri
lutéoline	Persil, céleri
Lutéoline-7-apiosylglucoside	Poivron rouge
<b>Flavonones</b>	
naringénine	Fruits des genres citrus
Hesperidine-7-rhamnoglucoside (hesperidine)	Jus d'orange
Naringénine-7-rhamnoglucoside (naringine)	Jus d'orange
<b>Flavan-3-ols</b>	
épicatéchine	Thé vert, thé noir
catéchine	Thé vert, thé noir, pomme
épigallocatechine	Vin rouge
<b>Anthocyanidol</b>	
cyanidol	Cassis, myrtille
malvidol	Raisin, fraise, cassis
apigénidol	Framboise, fraise
<b>Isoflavones</b>	
Genistéine-7-glucoside	Soja
Daidzéine-7-glucoside	Soja

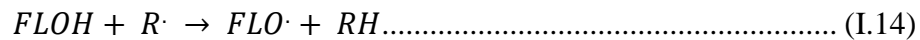
### I.13.3. Propriétés pharmacologiques des flavonoïdes

Les flavonoïdes sont à l'origine d'effets physiologiques bénéfiques pour l'organisme humain et méritent l'intérêt croissant que la recherche leur porte. Ils sont réputés pour leurs propriétés anti-oxydante, anti-bactériennes, anti-cancéreuse, anti-virale, anti-allergique et

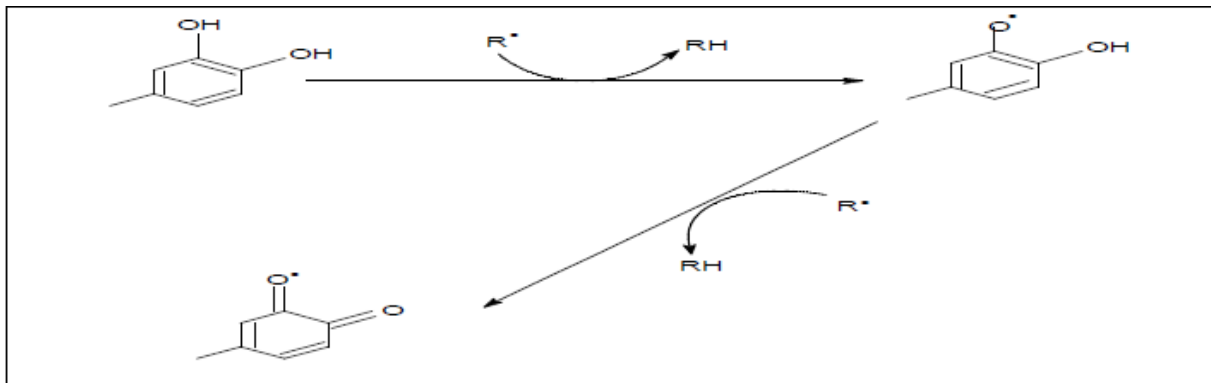
antiinflammatoire. Ci-dessous, nous allons citer quelques propriétés qui peuvent participer à l'inhibition de la corrosion.

### I.13.3.1. Propriétés antiradicalaire

Les flavonoïdes ont la capacité de donner un atome d'hydrogène à partir de leur groupement hydroxyle, exemple la réaction de piégeage.



Le piégeage donne une molécule stable RH et un radical flavoxyle  $FLO\cdot$  tout en subissant un changement de structure par résonance engendrant une redistribution des électrons impaires sur le noyau aromatique d'autre part les radicaux flavoxyle peuvent interagir entre eux pour former des composés non réactifs.



**Figure I.9 :** Piégeage des espèces réactives dérivées de l'oxygène ( $R\cdot$ ) par les flavonoïdes et la formation d'une structure stable (Tiqwari, 2001).

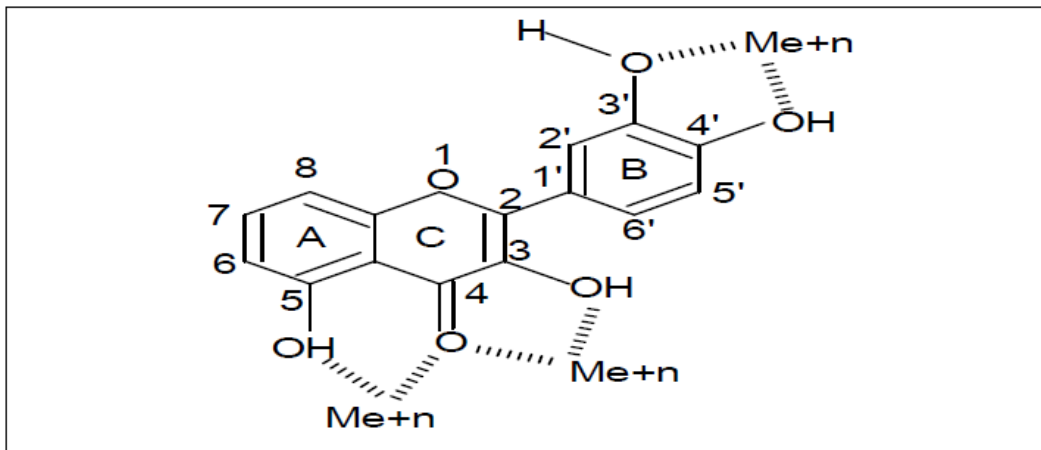
### I.13.3.2. Propriété chelatrices des ions métalliques

Les ions métalliques sont nécessaires pour le fonctionnement des processus biochimiques et physiologiques cellulaires, mais dans certains cas et lorsque leur mécanisme d'action n'est pas bien contrôlé ces mêmes ions peuvent être à l'origine d'une peroxydation lipidique, un stress oxydatif, ou une blessure des tissus, à titre d'exemple  $Cu^{2+}$  est un stimulateur de la peroxydation des LDL.

Grâce à leur structure chimique spécifique, les flavonoïdes peuvent facilement chélater les ions métalliques en créant des composés complexes inactifs La chélation des ions métalliques nécessite trois sites principaux :

- Site situé entre le groupe 3' OH et le groupe 4' OH du cycle B
- Site situé entre le groupe 3OH et 4 C=O de l'hétérocycle C

- Site situé entre le groupe 5OH du cycle A et le groupe 4C=O de l'hétérocycle C



**Figure I.10:** Principaux sites impliqués dans la chélation des ions métalliques ( $Me^{+n}$ ) (Tiqwari, 2001)

#### I.13.3.3. Propriétés antibactériennes

Les polyphénols notamment les flavonoïdes et les tannins sont reconnus par leur toxicité vis-à-vis des microorganismes. Le mécanisme de toxicité peut être lié à l'inhibition des enzymes hydrolytiques (les protéases et les carbohydrases) ou d'autres interactions pour inactiver les adhésines microbiens, les protéines de transport et d'enveloppe cellulaire. Avec cette propriété, les flavonoïdes peuvent inhiber la corrosion bactérienne.

#### I.13.3.4. Propriété antioxydante

Les antioxydants sont des molécules capables d'interagir sans danger avec les radicaux libres et de mettre fin à la réaction en chaîne avant que les molécules vitales ne soient endommagées. Les flavonoïdes possèdent cette propriété qui est trop demandée pour les organismes vivants. Dans l'organisme, il existe plusieurs types de molécules à activité antioxydante : les enzymes antioxydantes directement synthétisées par l'organisme (superoxyde dismutases, glutathion peroxydases,  $\beta$  catalase...) et les composés antioxydants d'origine exogène c'est-à-dire alimentaire (les vitamines A, C et E ; les caroténoïdes comme le lycopène et la lutéine ; la taurine ; les polyphénols ; certains minéraux et oligoéléments comme le magnésium, le zinc, le sélénium et le manganèse). Ces systèmes antioxydants interviennent en protégeant les cellules des dommages oxydatifs induits par les radicaux libres. Dans notre étude, nous allons vérifier l'activité antioxydante de ces flavonoïdes sur les surface en aciers.

## I.14. CONCLUSION

Cette étude bibliographique montre clairement que :

- Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif.
- La plupart des inhibiteurs commerciaux sont des composés synthétiques toxiques qui peuvent être coûteuses et dangereuses pour les êtres humains et l'environnement.
- Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et biodégradables.
- Les extraits végétaux qui contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tanins...), aisément disponibles et renouvelables, se sont montrés efficaces et se présentent comme de nouvelles formulations "vertes" pour de nombreux métaux et alliages, pouvant se substituer aux composés toxiques. Les inhibiteurs naturels sont souvent hydrosolubles et biodégradables. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.
- Un grand nombre d'études ont montré l'efficacité inhibitrice des feuilles des plantes. Cette partie de plantes est riche en composés polyphénoliques et phénoliques qui sont des constituants majeurs de flavonoïdes.
- Les flavonoïdes ont des propriétés antioxydante, antibactérienne et antiradicalaire importantes qui nous encouragent à les utiliser comme inhibiteurs de corrosion.

Dans ce contexte, l'objet de ce travail porte sur l'étude de molécules issues des espèces d'une plante médicinales "Ruta Chalepensis" pouvant offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier API 5L X52 en milieu acide HCl 1 M. Les travaux sont entrepris, entre autre, sur l'extraction des flavonoïdes et leur effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu acide .



Chapitre II  
Matériau, Substance  
Végétale Et  
Techniques  
Expérimentales

## II.1. INTRODUCTION

Dans le contexte de recherche des inhibiteurs verts, nous nous sommes intéressés à l'étude des extraits flavonoïdes de la plante *Ruta Chalepensis* sur la corrosion de l'acier en milieu acide. Dans cette partie expérimentale, nous présentons différentes techniques expérimentales, ainsi que les protocoles d'essais mis en œuvre pour parvenir à nos objectifs. Deux axes ont été envisagés :

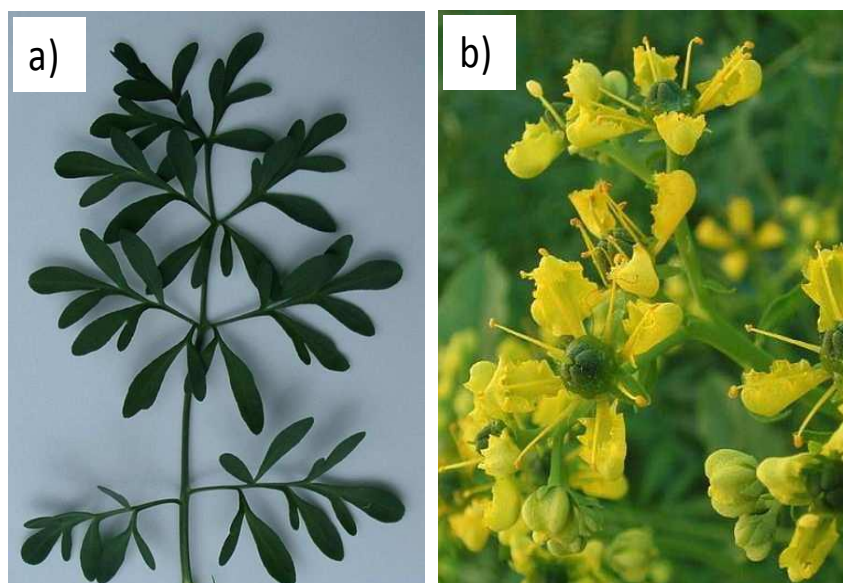
Le premier concerne l'extraction des flavonoïdes. Il est suivi d'une caractérisation des extraits par la quantification des rendements d'extraction et par le dosage des flavonoïdes (mg/ g) en utilisant le réactif catéchine et en indiquant leur pouvoir anti-oxydant. Trois méthodes complémentaires, ont été choisies pour la détermination de l'activité anti-oxydante: Méthode du piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazil), méthode de réduction de fer et méthode du blanchiment de  $\beta$  carotène.

Le deuxième est une étude électrochimique de l'efficacité inhibitrice des extraits de la *Ruta Chalepensis*, contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. Suivie d'une analyse microstructurale par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie à Rayons X à Dispersion énergétique (MEB / EDX) et par Microscopie Optique tridimensionnelle (MO- 3D) afin de soutenir notre choix d'extrait.

## II.2. ÉCHANTILLONNAGE DU MATERIEL VEGETAL

*Ruta chalepensis* est une plante aromatique, appartenant à la famille des rutacées, appelée communément par la population locale « Fidjel » (Merghache et al, 2009). Elle est vivace et native de la région méditerranéenne, herbacée atteignant environ 1m de haut à tiges ligneuses à la base. Feuilles alternés d'un vert jaunâtre découpées en segment de forme ovale-elliptiques et finement glanduleuses, inflorescence terminal fleurs jaunes de plus de 1cm de diamètre, formées de 1 ou 5 pétales et 1 sépale groupées en corymbes et longuement frangés entre lesquels s'étalent de fines étamines (Beniston, 1984) (figure II.1). On la rencontre fréquemment dans les rocailles, pelouses et les endroits secs du Tell (Jaque et al, 1995). La période de floraison est de février-juin (Beniston, 1984).

Les feuilles fraîches de *Ruta Chalepensis* ont été collectées manuellement, en période de floraison de la région d'Oued Fodda (20 km à l'est de la ville de Chlef) (voir figure II.2).



**Figure II.1** : Photos de la plante *Ruta Chalepensis* : a) les feuilles, b) les fleurs.



**Figure II.2** : Carte de situation de la zone d'échantillonnage.

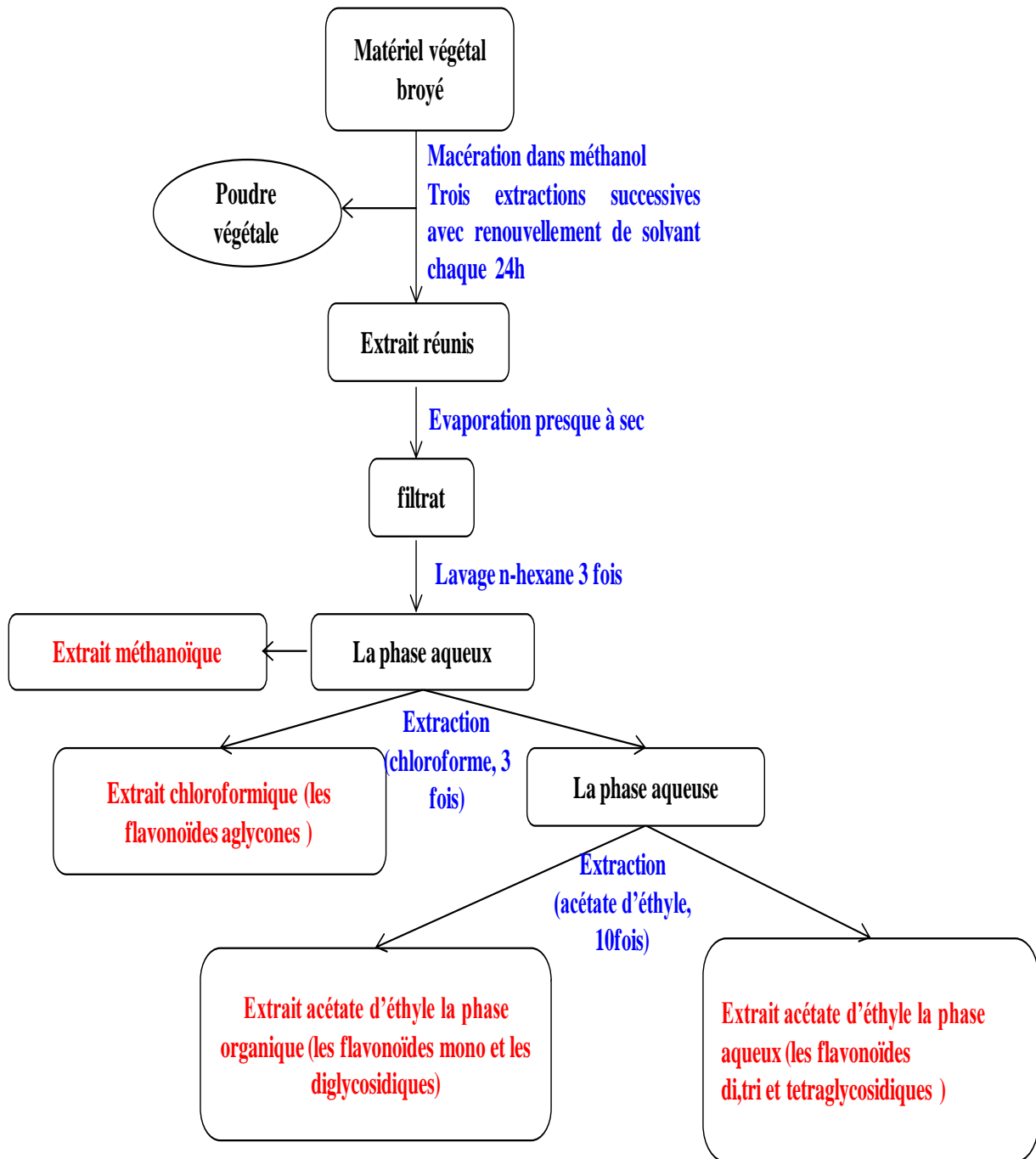
Le matériel végétal a été correctement lavé avec de l'eau du robinet, puis rincé avec de l'eau distillée. Enfin, les feuilles ont été séchées à l'air à température ambiante pendant une semaine. Après séchage, les matériaux végétaux ont été bien broyés. Les poudres sont, ensuite, conservées dans des récipients en verre dans un endroit sombre, frais et sec, en vue de leur utilisation.

### **II.3. EXTRACTION DES COMPOSES FLAVONOÏDES DE LA PLANTE RUTA CHALEPENSIS**

Cette étape consiste à extraire les flavonoïdes contenus dans la Ruta Chalepensis en se basant sur leur degré de solubilité dans les solvants organiques. Les flavonoïdes ont été extraits en utilisant la méthode décrite par (Merghem, 1995). L'extraction s'est déroulée selon l'organigramme de la figure II.3 en trois étapes distinctes: macération, évaporation et extraction par solvants.

#### **a) Extraction solides-liquide (macération)**

On ajoute à environ 20g de matière sèche, finement broyée, 200 ml méthanol (85 %), puis on laisse macérer pendant trois jours, en renouvelant le solvant chaque 24 heures. Les solutions hydro-métanolliques sont réunies puis filtrées.



**Figure II.3 :** Protocole d'extraction des flavonoïdes selon (Merghem, 1995).

### b) Evaporation

Elle est réalisée à l'aide d'un évaporateur rotatif (Rotavapor, Heidolph) à une température comprise entre 35 à 45°C. L'extrait sec est repris V/V avec du n-hexane pure avec trois lavages successifs afin d'éliminer les cires les lipides et de la chlorophylle. Ensuite, la solution est décantée, filtré puis conservée à 4°C. La phase aqueuse obtenue constitue le premier extrait d'étude et est appelée, Extrait Méthanolique (EM)

**c)Extraction liquide-liquide**

Une partie de la phase aqueuse issue de l'étape précédente est placée dans une ampoule à décanter afin de subir des affrontements successifs par différents solvants. Pour cela, nous avons utilisé le chloroforme et l'acétate d'éthyle.

**✓ Affrontement par le chloroforme**

Un mélange (v/v) de la phase aqueuse et du chloroforme est déversé dans une ampoule à décanter. Après une agitation énergique et un repos de quelques minutes, nous récupérons la phase organique riche en flavonoïdes aglycones et aglycones méthoxylés. Cette phase portera le nom d'Extrait Chloroformique (EC). La phase aqueuse est remise dans l'ampoule à décanter afin de subir l'affrontement à l'acétate d'éthyle.

**✓ Affrontement par l'acétate d'éthyle**

Sur la phase aqueuse résiduelle, nous rajoutons de l'acétate d'éthyle (V/V) avec une répétition de 10 fois. Après agitation, et décantation nous récupérons deux extraits : une phase organique contenant EOAE flavonoïdes aglycones, mais sur tout les mono et les diglycosidiques: et une phase aqueuse EAAE contenant les flavonoïdes glycosylés plus polaires comme les di, tri et tétraglycosidiques.

Les quatre fractions (EM, EC, EAAE et EOAE) sont évaporées à sec. Chaque extrait est repris par un minimum de méthanol (5ml) pour être utilisé ultérieurement pour les tests anti-oxydants et les tests électrochimiques.

**II.3.1. Rendement d'extraction**

Le rendement d'extraction est le rapport de la quantité de substances naturelles extraites par l'action extractive d'un solvant à la quantité de ces substances contenues dans la matière végétale. Le rendement, exprimé en pourcentage, est calculé par la formule suivante:

$$\text{Rendement, } R (\%) = \frac{M_{ext}}{M_{ech}} \times 100 \dots\dots\dots (II.1)$$

Où :

R est le rendement en % ;

$M_{ext}$  est la masse de l'extrait après évaporation du solvant en mg ;

$M_{ech}$  la masse initiale sèche de l'échantillon de plante en mg.

### II.3.2. Dosage des flavonoïdes totaux

La concentration des flavonoïdes totaux a été mesurée par la méthode colorimétrique de chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ). Les groupements hydroxydes OH présents dans les extraits forment des complexes de couleur jaune en présence du chlorure d'aluminium. Ces complexes absorbent la lumière dans le visible à une longueur d'onde 415 nm. La catéchine est utilisée comme un standard.

Le dosage des flavonoïdes a été réalisé selon la méthode de (Bahorun, 1996), en mélangeant 500  $\mu\text{l}$  de chaque extrait avec 1500  $\mu\text{l}$  d'eau distillée. Par la suite, une addition de 150  $\mu\text{l}$  de nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ) à 5 % au mélange est suivie, après 5min par un rajout de 150  $\mu\text{l}$  de trichlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) à 10 % (m/v). Après l'incubation de 30 minutes à température ambiante, 500  $\mu\text{l}$  d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ , 4 %) est additionné. L'absorbance de la solution est mesurée à 510 nm contre le blanc en utilisant un spectrophotomètre UV-VIS model LIBRA S6. La courbe d'étalonnage est obtenue, en suivant la même procédure avec le catéchine à différentes concentrations ( $\mu\text{g/ml}$ ).

La teneur en flavonoïdes totaux des extraits est, alors, calculée à l'aide de l'équation de la droite d'étalonnage exprimée en milligramme (mg) équivalents de catéchine par gramme (g) du poids de la matière sèche ( $M_{\text{ech}}$ )/g). Toutes les mesures ont été répétées 3 fois.

## II.4. CARACTERISATION DES EXTRAITS FLAVONOÏDES

### II.4.1. Détermination de l'activité anti-oxydante

L'évaluation de l'activité anti-oxydante des extraits a été estimée par trois techniques : Piégeage du radical libre (DPPH), le blanchissement du  $\beta$ -carotène et mesure du pouvoir de réduction des ions de fer (FRAP). Ils sont basés sur la coloration ou la décoloration d'un réactif dans le milieu réactionnel.

#### II.4.1.1. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazil)

L'utilisation des radicaux libres DPPH (2,2-diPhényl-2-Picryl-Hydrazyl) (de couleur violette) pour mesurer l'activité anti-oxydante, contenue dans les extraits, est basée sur le pouvoir d'un antioxydant à céder un hydrogène. La réaction de ce dernier avec le DPPH forme le DPPH-H (2,2- diphényl-1-picrylhydrazin) (de couleur jaune) selon la réaction (II.2). Cette décoloration est suivie par spectrophotométrie à 517 nm.



L'activité du piégeage du radical DPPH a été mesurée selon le protocole décrit par (Sanchez-Moreno, 1998). Un volume de 50 µl de chaque solution méthanolique des extraits à différentes concentrations sont ajoutés à 1,95 ml de la solution méthanolique du DPPH (0,025g/l) fraîchement préparée. Parallèlement, un témoin négatif est préparé en mélangeant 50µl de méthanol avec 1,95 ml de la solution méthanolique de DPPH. Le contrôle positif est représenté par une solution d'un anti-oxydant standard ; l'acide ascorbique et l'hydroxytoluène butylé BHT dont l'absorbance ont été mesurées dans les mêmes conditions que les échantillons, et pour chaque concentration. La lecture de l'absorbance est faite contre un blanc préparé pour chaque concentration à 515nm après 30 min d'incubation à l'obscurité et à la température ambiante. Le test est répété 3fois.

L'activité anti-oxydante a été exprimée en pourcentage de piégeage de DPPH en utilisant l'équation (II.3).

$$\text{Activité de piégeage DPPH (\%)} = \frac{A_{\text{blanc}} - A_{\text{échantillon}}}{A_{\text{blanc}}} \times 100 \dots\dots\dots (II.3)$$

où

$A_{\text{blanc}}$  : Absorbance du blanc (DPPH dans le méthanol),

$A_{\text{échantillon}}$  : Absorbance des extraits.

Cette équation détermine la concentration des extraits nécessaire pour réduire 50 % de radical DPPH appelée concentration inhibitrice de 50 % (IC50) ou concentration efficace 50 % (EC50). Elle est calculée graphiquement par des pourcentages d'inhibition en fonction de différentes concentrations des extraits.

#### II.4.1.2. $\beta$ -carotène

Dans ce test l'activité anti-radicalaire des extraits est déterminée en mesurant l'inhibition de la dégradation oxydatif du  $\beta$ -carotène (décoloration) par les produits d'oxydation de l'acide linoléique. L'oxydation de l'acide linoléique génère des radicaux peroxydes, ces radicaux libres vont par la suite oxyder le  $\beta$ -carotène entraînant ainsi la disparition de sa couleur rouge. Cette décoloration est suivie par spectrométrie à 490 nm.

La présence des anti-oxydants, dans les extraits, a été effectuée en suivant le protocole donné par kartal (kartal, 2007). L'émulsion de  $\beta$ -carotène / acide linoléique a été préparée par dissolution de 0,5 mg de  $\beta$ -carotène dans 1 ml de chloroforme. La solution obtenue est introduite dans un flacon contenant 25 µl d'acide linoléique et 200 mg de Tween 40. Le chloroforme est complètement évaporé dans Rotavapor (Heidolph). Après l'évaporation, nous



ajoutons au mélange 100 ml d'eau distillée saturée en oxygène et on agite vigoureusement ce mélange pour obtenir une émulsion. 2,5 ml de ce mélange d'émulsion a été dispersé dans des éprouvettes avec 350  $\mu$ l de portions des extraits préparés à des concentrations de 2 mg/mL. Ensuite, l'absorbance a été mesurée à 490 nm après 48 h d'incubation de l'émulsion à température ambiante. La même procédure a été répétée avec l'anti-oxydant synthétique, le BHT et un blanc (contenant uniquement du méthanol). L'activité anti-oxydante relative à des extraits a été calculée selon l'équation (II.4).

$$AAR = \frac{Abs_{t=48h}(extrait)}{Abs_{t=0h}(BHT)} \dots\dots\dots (II.4)$$

Où AAR est l'activité antioxydante relative,  $Abs_{t=48h}$  (extrait) est l'Absorbance de l'extrait après 48 heures, et  $Abs_{t=0h}$  (BHT) est l'absorbance de BHT à t=0.

#### II.4.1.3. Méthode de FRAP

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

L'activité antioxydante des quatre extraits de *Ruta Chalepensis* a été réalisée selon la méthode d'Oyaizu (Oyaizu, 1986). Différentes dilutions des extraits *Ruta Chalepensis* (0,25, 0,5, 0,75 et 1 ml) dans le méthanol ont été mélangées avec la solution tampon phosphaté (2,5 ml, 0,2 M, pH 6,6) et 2,5 ml de ferricyanure de potassium  $K_3 [Fe (CN)_6]$  à 1%. Le mélange a été incubé pendant 20 min à 50°C. Ensuite, nous ajoutons 2,5 ml d'acide trichloroacétique à 10% et on centrifuge le mélange à 3000 tour/min pendant 10 min. Un volume de 2,5 ml de surnageant a été mélangé avec 2,5 ml d'eau distillée et 0,5 ml d'une solution de  $FeCl_3$  à 0,1 % fraîchement préparée, l'absorbance a été mesurée à 700 nm. L'évolution de l'activité antioxydante de nos extraits est comparée par rapport à l'acide ascorbique (vitamine C) en traçant la courbe d'étalonnage de ce dernier. Dans cette méthode, plus l'absorbance est élevée, plus la puissance réductrice croît. Les tests ont été effectués en triple. La concentration d'extrait, qui a donné 0,5 absorbance (IC50), a été calculée à partir d'un graphique d'absorbance à 700 nm par rapport à la concentration d'extrait.

#### II.4.2. Analyse chromatographique des extraits

Il existe plusieurs techniques pour séparer et identifier différents composés présents dans un échantillon. La chromatographie est un exemple de technique de séparation. Cette technique repose sur les différences d'affinité des composés d'un mélange avec deux phases non miscibles : la phase stationnaire et la phase mobile. La chromatographie en phase gazeuse (GC) est l'un des principaux types de chromatographie (Ambrose, 1961). Dans cette même perspective, un type de chromatographie (séparation) peut être avantageusement couplé avec une technique de détection, d'identification et de quantification comme la spectrométrie de masse. Comme les colonnes capillaires n'existaient pas encore à l'époque, l'utilisation de grands débits de gaz avec une concentration faible en soluté demanda à développer un certain nombre de techniques de concentration de vapeur pour éliminer, en partie, le gaz porteur et augmenter la concentration du soluté. Il a donc fallu concevoir un spectromètre de masse qui, une fois couplé à la chromatographie en phase gazeuse, puisse facilement être interfacé au chromatographe. La création du premier bon spectromètre de masse pour un système chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse a été conçu par Bill Kelley et Ted Adlard dans leurs laboratoires de recherche (Haleem, 2001).

Une unité GC-MS est composée de deux blocs principaux: un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre de masse. Le chromatographe en phase gazeuse utilise une colonne capillaire qui dépend des dimensions de la colonne (longueur, diamètre, épaisseur du film) ainsi que des propriétés de la phase (par exemple 5 % polyphényl siloxane). La différence des propriétés chimiques entre les différentes molécules dans un échantillon les sépare quand celui-ci se déplace le long de la colonne. Les molécules prennent différents temps (appelé temps de rétention) pour sortir (éluer) du chromatographe en phase gazeuse, ce qui permet au spectromètre de masse en aval de capturer, ioniser, accélérer, dévier et de détecter les molécules ionisées séparément. Le spectromètre de masse brise pour cela chaque molécule en fragments ionisés et détecte ces fragments en fonction de leur rapport masse sur charge. Ces deux composantes utilisées ensemble, permettent l'identification d'une substance à un degré beaucoup plus fin que chaque unité utilisée séparément.

Les analyses chromatographiques en phase gazeuse couplées à un spectromètre de masse ont été par GC et GC/MS. L'identification des composés de chaque huile essentielle a été faite par un chromatographe de type « HP-6890 sériell » couplé à un spectromètre de masse « 5973 N MS, ionisation par impact électronique ».

Les conditions opératoires sont comme suit :

- Colonne de type HP-5 (5% phenyl methyl siloxane)
- ✓ Longueur : 30mètres
- ✓ Diamètre : 0.32mm.
- ✓ L'épaisseur de film 0.25 $\mu$ m
- Programmation de température : 40°C en isotherme pendant 5min puis augmentation de la température à raison de 2°C/min jusqu'à 250°C (15min)
- Pression : 1bars Injection manuelle (mode Split)
- Volume injecté: 1 $\mu$ l
- Gaz vecteur : l'hélium avec un débit de 2ml/min

#### II.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

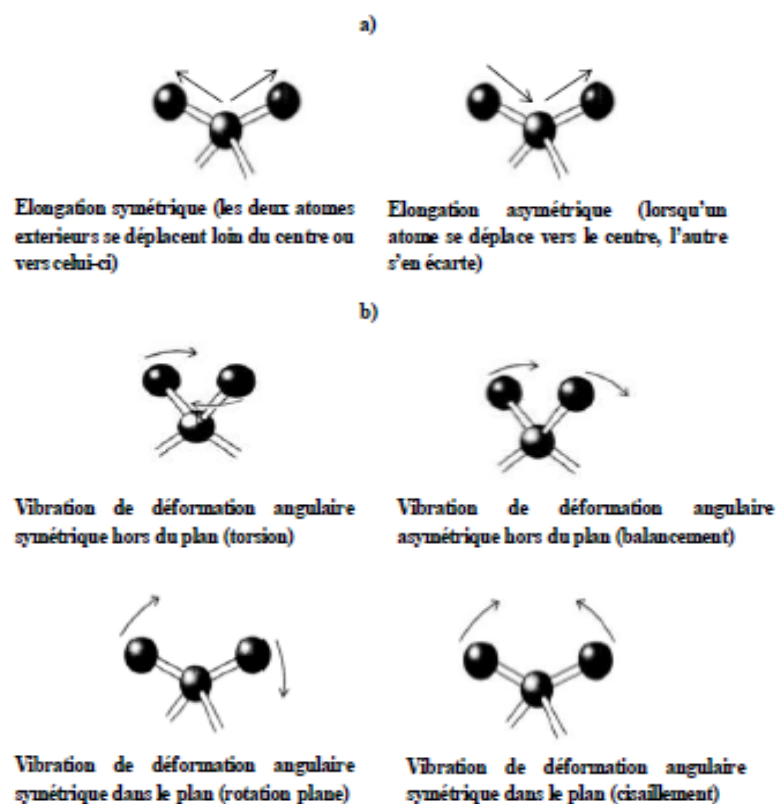
La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection

- Des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Il existe de nombreuses interactions entre un rayonnement infrarouge (IR) incident et une molécule. Un phénomène de résonance peut intervenir lorsque le rayonnement IR traverse la molécule ou s'y réfléchit. Si la fréquence de résonance du rayonnement est différente de celle des vibrations moléculaires rencontrées, la radiation n'est pas absorbée. Dans le cas contraire, la radiation perd une partie de son énergie, la molécule ou une partie de molécule, dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence identique, absorbe cette énergie. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration de la molécule dans le réseau. Les mouvements moléculaires sont classés en différentes catégories selon que les atomes vibrent dans l'axe de leur liaison, dans le plan qu'ils forment ou hors de ce plan (figure II.4). Les différents types de vibrations fondamentales présentes dans la molécule sont :
- Les vibrations d'élongations ( $\nu$ ) dues au battement relatif de deux atomes suivant dans l'axe de la liaison qui les relie,
- les vibrations de déformation angulaire entre deux liaisons de valence dans le plan principal de la molécule ( $\delta$ ) ou en dehors du plan.

Les fréquences d'apparition des bandes d'absorption dépendent entièrement des atomes et de leurs liaisons. Ainsi, le spectre IR d'un échantillon apparaît comme un moyen d'identification du matériau.

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour caractériser nos extraits flavonoïdes. Les manipulations ont été effectuées sur l'appareillage Varian 4100 couplé à un microscope UMA 600 avec un banc évolutif. Cette technique nous a permis d'analyser nos échantillons sans préparation préalable. Les conditions d'enregistrement sont:

- Détecteur MCT,
- Le nombre de scans est 32 avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II.4 :** Représentation schématique des vibrations (Volhardt et al, 2004) a)d'élongation d'une liaison, b) de déformation angulaire d'une liaison

## II.5. MATERIAU D'ETUDE

L'acier utilisé dans notre étude est type API 5L X52. Le matériau utilisé est un morceau du pipeline gazier de la Sonatrach région de Relizane. La composition chimique du matériau étudié est regroupée dans le tableau II.1. Cette composition chimique est conforme aux spécifications standards API (voir tableau II.2).

**Tableau II.1** : Composition chimique de l'acier API 5L X52 (% masse).

Elément	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	Cu	Ti	Nb	Al
% masse	0,22	1,22	0,24	0,16	0,14	0,06	0,036	0,19	0,04	<0,05	0,032

**Tableau II.2** : Composition chimique de l'acier (% en masse), selon le standards API.

Elément	C (max)	Mn (max)	P (max)	S (max)	Nb	V	Ti
% masse	0,22	1,40	0,025	0,015	$\Sigma = 0,15$		

## II.6. PREPARATION DES SOLUTIONS INHIBITRICES

L'évaluation de l'effet inhibiteur des extraits EM, EC, EAEA et EAEO de la plante *Ruta Chalepensis* sur l'alliage API 5L X52 a été réalisée dans la solution acide chlorhydrique (HCl 1M).

Dans un premier temps, on prépare une solution HCl d'une concentration 1 M. En raison de la faible solubilité des composés flavonoïdes testés, chaque extrait est mélangé avec du méthanol (50/50) en volume pour former les solutions mères. La détermination de la concentration optimale d'inhibiteur a été effectuée en préparant des solutions diluées avec plusieurs concentrations. Des prélèvements de 0,5 ; 1 et 2 g/L à partir des solutions mères ont été ajoutés à la solution HCl (1M) pour former 1L de solutions inhibitrices. L'étude de l'isotherme d'adsorption pour l'extrait ayant le meilleur effet inhibiteur nécessite une étude électrochimique de l'effet de ces extraits sur l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X52 à différentes températures. Pour cet effet, quatre températures ont été testées.

## II.7. METHODE D'ETUDE DE L'INHIBITION DES EXTRAITS

Les techniques d'évaluation de l'efficacité des inhibitrices sont très multiples, les plus exploités et les plus mentionnés dans la littérature, pour le comportement des inhibiteurs de corrosion en milieu acide, sont : la gravimétrie, les méthodes électrochimique stationnaires (polarisation potentiodynamique) et non stationnaire (impédancemétrie).

### II.7.1. La gravimétrie

Cette méthode, ancienne, constitue une mesure directe de la vitesse moyenne de corrosion en appliquant les lois de Faraday. Cependant, sa reproductibilité n'est pas toujours appréciable, car son emploi impose des conditions d'une dissolution générale et l'absence de la formation d'une couche épaisse au cours de la corrosion ou de son inhibition, ce qui peut en limiter l'emploi. Sa mise en œuvre est relativement simple et ne nécessite aucun appareillage compliqué.

Toutefois, cette méthode ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à mesurer la perte de masse  $\Delta m$  des échantillons de surface  $S$  pendant leurs temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion est donnée par la relation:

$$W = \frac{\Delta m}{S t} \dots\dots\dots (II.5)$$

$\Delta m$  : Perte de masse exprimée en mg ;

$t$  : Temps de l'immersion en heure ;

$S$  : Surface de l'échantillon en  $cm^2$  ;

L'efficacité inhibitrice est déterminée par la relation suivante :

$$E (\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \dots\dots\dots (II.6)$$

Où  $W$  et  $W_{inh}$  sont les vitesses de corrosion respectivement en absence et en présence de l'inhibiteur.

### II.7.2. Suivi du potentiel en circuit ouvert

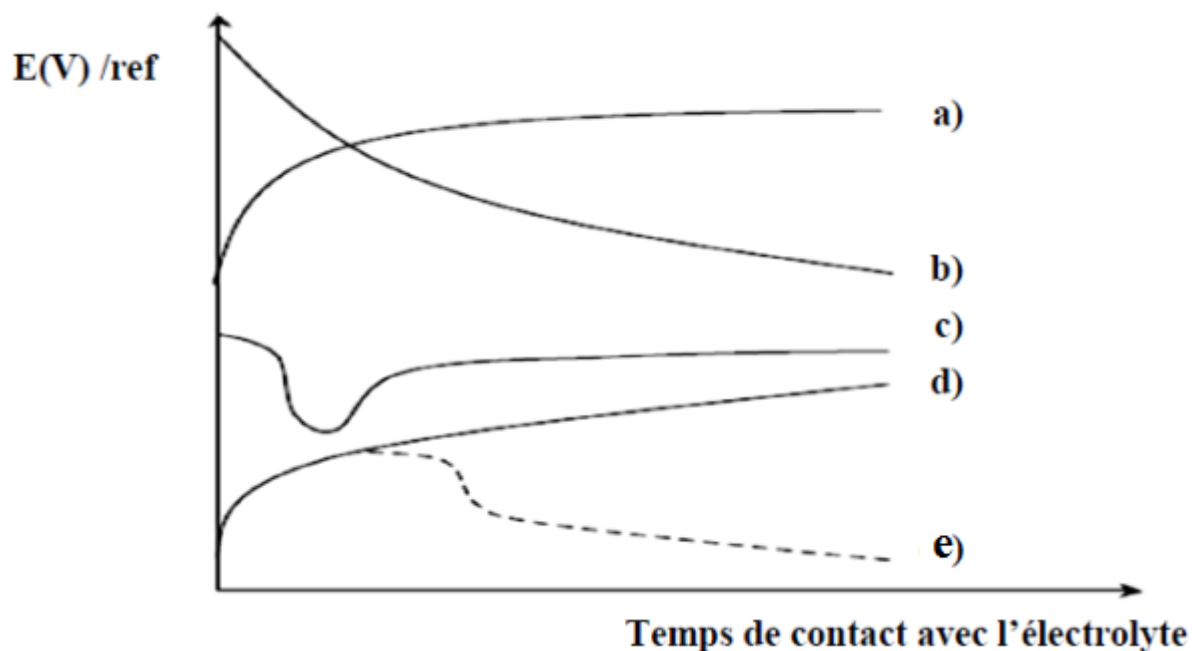
Lorsqu'un matériau métallique est immergé dans un milieu électrolytique, il tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long, pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel désigné par potentiel en circuit ouvert (OCP), potentiel libre, potentiel de corrosion ou potentiel d'abandon. Ce potentiel est défini par l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation et de réduction qui se produisent à la surface du matériau. Le potentiel d'abandon ne peut être connu en valeur absolue, il est repéré par rapport à une électrode de référence.

De plus, le suivi temporel du potentiel de corrosion renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons et sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface électrode de travail/électrolyte. Durant l'enregistrement, le potentiel de corrosion n'atteint pas une valeur stationnaire immédiatement. D'une façon générale, quatre cas (figure II.5) peuvent se produire.

Le potentiel augmente puis se stabilise (courbe a). Ce phénomène peut traduire l'apparition d'un phénomène de passivation d'un métal par une couche protectrice isolant le matériau de l'électrolyte. Le potentiel diminue puis se stabilise (courbe b). Il peut s'agir d'une corrosion continue.

Le potentiel diminue dans un premier temps puis augmente et se stabilise (courbe c). Il peut s'agir de la destruction d'une couche passivante préexistante suivie d'une nouvelle passivation du métal par un agent oxydant de la solution.

Le potentiel augmente puis diminue et se stabilise (courbe d et e). Il peut s'agir de la formation d'une couche protectrice au premier contact de l'électrode suivie d'une destruction de la même couche par un phénomène de piqûres.



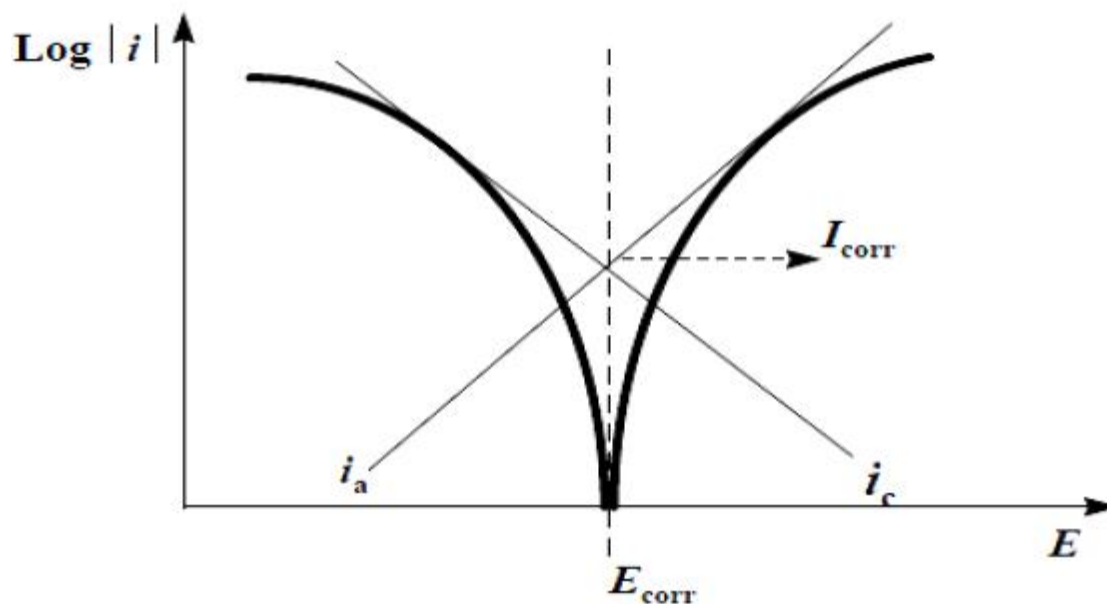
**Figure II.5 :** Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps : a) Passivation du métal, b) Attaque continue, c) Attaque suivie de passivation, d) Evolution d'une couche protectrice qui peut se détruire par la suite (e).

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques. La valeur du potentiel de corrosion ne renseigne cependant pas sur la cinétique et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion. Pour ce faire, des tracés potentiodynamiques (ou tracé de courbes de polarisation) sont réalisés.

### II.7.3. Courbes de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires estiment la vitesse de corrosion, déterminent le type de l'inhibition (cathodique, anodique, mixte) et appréhendent la formation de couches protectrices et/ou de films inhibiteurs. Cet effet peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

Ces courbes sont obtenues en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique, et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante. La vitesse de balayage en potentiel doit impérativement être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. Ces mesures présentent un double avantage, d'une part, elles permettent de déterminer la résistance de polarisation  $R_p$  en mesurant la pente de la courbe  $I = f(E)$  autour du potentiel de corrosion, et d'autre part, ces courbes permettent de définir certains des mécanismes de corrosion susceptibles de prévaloir (cinétique de transfert, intervention de la diffusion des espèces en solution, phénomènes de passivation, etc.)



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



Le courant de corrosion est déterminé graphiquement à partir de la courbe  $\log I = f(E)$ , exprimé en intensité (figure II.6), l'unité de mesure est l'Ampère/cm<sup>2</sup>. Dans la plupart des cas de corrosion, il peut être considéré que la corrosion est contrôlée par le transfert de charge, et que les concentrations à l'interface sont voisines de celles au cœur de la solution. La valeur de l'intensité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) peut alors être obtenue en extrapolant la droite de Tafel, cathodique et anodique, jusqu'au potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ).

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). L'efficacité d'un inhibiteur s'exprime par l'équation suivante :

$$EI_{pol} = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \times 100 \dots\dots\dots (II.7)$$

$i_{corr}$  et  $i_{corr}^{inh}$  représentent respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

#### II.7.4. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Les méthodes électrochimiques classiques présentent l'inconvénient de négliger certaines composantes caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. C'est le cas en particulier des termes capacitifs de la double couche électrochimique. D'autre part, ni la méthode de Tafel, ni celle de Stern et Geary ne permettent de déterminer directement la contribution de la résistance de la solution à l'évaluation des courants de corrosion.

L'impédance électrochimique est la réponse de l'interface à un signal sinusoïdal ( $i$  ou  $E$ ), surimposé à un signal continu et le système métal/solution peut alors être assimilé à un circuit électrique (figure II.7). Les principales applications en laboratoire de cette technique d'étude restent l'estimation de la résistance de polarisation et l'étude des mécanismes élémentaires de corrosion, mais la spectroscopie d'impédance électrochimique permet également de séparer les différentes composantes, à savoir la résistance d'électrolyte  $R_e$  et la résistance de transfert  $R_t$ , qui peut être différente de la résistance de polarisation. La détermination du courant de corrosion s'effectue alors à partir de relations du même type que celle établie dans le cas précédent :

$$I_{corr} = \frac{B}{R_t} \dots\dots\dots (II.8)$$

avec :

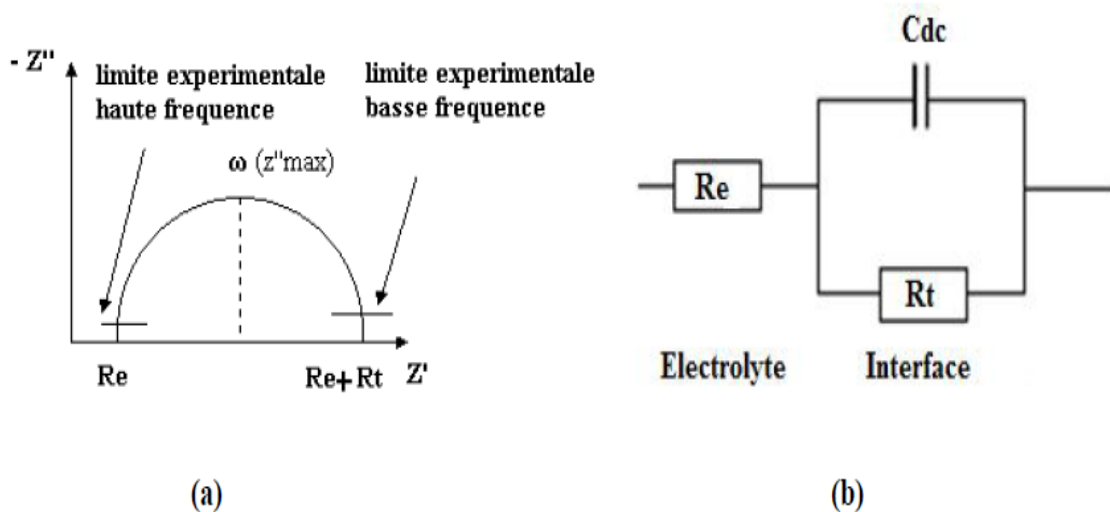
$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \dots\dots\dots (II.9)$$

Les mesures d'impédance sont intéressantes car elles peuvent permettre d'explicitier les mécanismes de corrosion. Toutefois, elles nécessitent un appareillage spécifique (analyseur de fonction de transfert) et leur exploitation est toujours plus délicate que pour les deux méthodes précédentes.

**Remarques :**

1- Il est généralement recommandé de valider toutes ces mesures électrochimiques par des dosages d'ions passés en solution ou par des mesures de pertes de masse.

2- Dans le cas d'une limitation par un processus de transfert de matière, la vitesse de corrosion peut être simplement évaluée à partir de la détermination du courant limite de diffusion.



**Figure II.7 :** Détermination de la résistance de transfert par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : (a) diagramme classique (coordonnées de Nyquist) ; (b) circuit électrique équivalent.

Les essais de spectroscopie d'impédance électrochimique de l'interface de l'acier dans l'acide chlorhydrique avec et sans addition d'inhibiteur à différentes concentrations ont été réalisés en mode potentiodynamique dans une échelle de fréquence de 100 KHz à 10 mHz avec une perturbation d'amplitude de  $\pm 5$  mV. L'électrode est maintenue à  $E_{corr}$  pendant 30 min avant chaque mesure.

L'efficacité d'inhibition de la corrosion est calculée à partir d'équation suivante, en utilisant la résistance de transfert de charge :

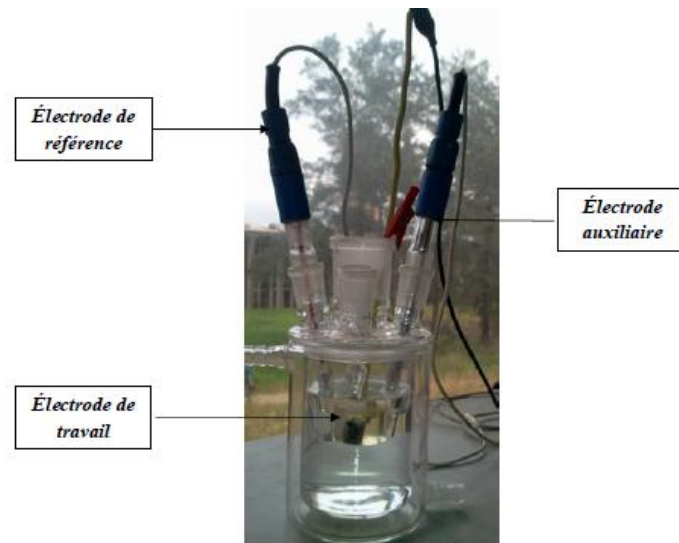
$$E_{Rt} = \frac{R_t - R_t^0}{R_t} \dots\dots\dots (II.10)$$

Où  $R_t$  et  $R_t^0$  sont les valeurs respectivement, de résistance de transfert de charge avec et sans l'inhibiteur. Sachant que les résistances de transfert de charge ( $R_t$ ) sont calculées à partir de la différence des fréquences minimales et maximales sur l'axe des réels (diamètre de demi-boucle).

Le logiciel NOVA 1.10 permet l'acquisition des données et leur traitement pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique (EIS).

### II.7.5. Conditions opératoires pour tests électrochimiques

Les coupons d'acier de 3 cm<sup>2</sup> de surface ont été utilisés comme électrode de travail pour les mesures électrochimiques. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode du travail est enrobée par une résine et subit, avant chaque manipulation, un prétraitement, qui consiste en un polissage mécanique (Struers Rotopol-2 polishing machine) de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine à l'aide papier de carbure de silicium (SiC) de grade 120, 600 et 1200, suivie d'un rinçage avec de l'eau distillée puis un dégraissage dans l'éthanol, et enfin un séchage sous flux d'air. Les électrodes d'essais ont été placées au fond d'une cellule en verre à trois électrodes en face de la contre électrode constituée d'une grille de platine de grande surface (5 cm<sup>2</sup>) (Figure II.8). Avant chaque expérience, la cellule est nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée à l'aide de papier absorbant.



**Figure II.8 :** Cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une contre-électrode en platine, une électrode de référence en calomel KCl saturée et une électrode de travail en acier.

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel-KCL saturée (ECS). Elle présente un potentiel de + 0,241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène. Les tests électrochimiques ont été réalisés sous bullage d'air industriel et à température ambiante (22°C). Le balayage du potentiel est réalisé par un Potentiostat AUTOLAB piloté par le logiciel NOVA 1.10.

## **II.8. ANALYSE DE SURFACE**

L'analyse de surfaces des métaux est réalisée par les techniques suivantes : Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par la Microscopie Optique TriDimensionnelle (MO-3D).

### **II.8.1. Microscope électronique à balayage (MEB)**

La Microscopie Electronique à Balayage MEB ou SEM « Scanning Electron Microscopy ») est basée sur le principe de l'exploitation des signaux liés aux interactions entre les électrons primaires de fortes énergies et le matériau (Hagege, 1980) ; (Selme, 1970). Un faisceau d'électrons d'énergie  $E_0$  émis par un canon thermoionique (filament de W), vient frapper la surface à observer. Cette dernière, sous l'impact des électrons primaires, réagit en émettant différents types de signaux, générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires.

Une détection synchrone entre le balayage du faisceau et les électrons émis par le matériau reconstitue un signal observable sur un écran vidéo. Il en résulte que le contraste des images observées par le MEB est un contraste d'émission d'électrons. Pour un matériau conducteur, les parties claires sur l'image correspondent à des zones de fortes émissions et inversement pour les zones sombres. Dans le cas d'une image en électrons secondaires, une forte émission d'électrons est la conséquence combinée d'un effet de relief (contraste topographique), du numéro atomique moyen élevé possédant un grand nombre d'électrons périphériques (contraste chimique) ou d'un effet de conduction électronique (contraste de charge). Pour une image en électrons rétrodiffusés, le contraste est essentiellement d'ordre chimique (Gabriel, 1992) ; (Flewit, 1994).

### **II.8.2. Analyse chimique par EDX**

La détection des photons X est réalisée par un détecteur constitué d'une diode de cristal de silicium dopé en lithium en surface ou d'un cristal de Germanium. Ce cristal est maintenu à la température de l'azote liquide pour minimiser le bruit électronique, et ainsi améliorer la résolution en énergie et donc la résolution spectrale. Le détecteur est protégé par une fenêtre en béryllium pour éviter son givrage lors d'un contact avec l'air ambiant. A chaque

Microscope Electronique à Balayage est associée une sonde de microanalyse EDS. Elle permet d'obtenir la répartition pondérale ou atomique des éléments présents sur la surface observée et ainsi de réaliser des cartographies de ces éléments. La tension d'accélération est de 15 kV avec un courant de 40 nA.

### **II.8.3. Microscope optique tridimensionnelle 3D**

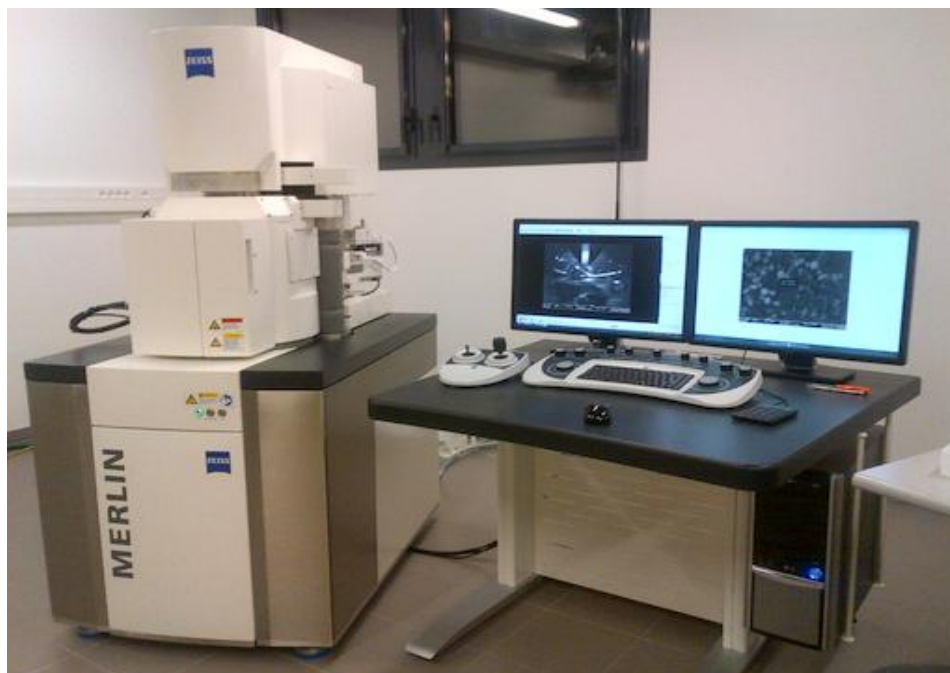
Il fonctionne sur le principe d'une acquisition de séries d'images à différentes distances focales, suivie de la détermination des pixels focalisés dans chaque plan. A chaque pixel est attribué un facteur de qualité de focalisation. Le logiciel détermine ensuite l'altitude optimum de focalisation de chaque pixel de l'image. Enfin, il reconstruit une image nette où chaque pixel est focalisé et dont l'altitude est connue.

Ce microscope offre des images en couleurs, nettes sur une grande profondeur de champ. Il garantit l'accès aux paramètres quantitatifs de rugosité, de profil, de volume. Le choix visuel de la zone de mesure dans l'image, la mesure sans contact dans les conditions naturelles, un temps d'acquisition de quelques minutes, une résolution verticale de 50 nm à 20 nm selon l'optique utilisée sont au nombre de ces atouts. L'Infinite Focus est un instrument pertinent pour l'analyse de surfaces aux échelles micro, voire nanométriques, en combinant microscopie et métrologie dimensionnelle.

### **II.8.4. Conditions expérimentales pour analyses de surfaces**

Afin d'investiguer l'effet de la corrosion en présence d'inhibiteur, des échantillons d'acier (1cm x 1cm) ont été immergés pendant 24 heures dans un bain contenant séparément les quatre extraits de Ruta Chalepensis en milieu acide HCl. Les échantillons ont été analysés en les scannant à l'aide du Microscope à Balayage Electronique (Bruker Nano "Quantax"). La tension d'accélération du faisceau incident a été fixée à 15 kV afin d'être sensible à la morphologie de la surface extrême.

Les différentes analyses de surface par MEB, EDX et MO-3D ont été réalisées après 24 h d'immersion dans la solution 1M HCl avec et sans addition des différents extraits.



**Figure II.9 :** Microscope Electronique à Balayage (MEB)



**Figure II.10 :** Microscope Optique Tridimensionnelle (MO-3D)

**II.9. CONCLUSION**

Le protocole expérimental suivi durant cette étude a été détaillé en commençant par l'extraction des différentes phases, leur caractérisation par CG-MS et FTIR, l'évaluation de l'activité anti-oxydante des extraits et par l'étude électrochimique par les techniques stationnaires et non stationnaires de la corrosion de l'acier en présence et en absence des extraits. L'analyse des surfaces corrodées a été aussi étudiée afin de permettre de sélectionner le meilleur extrait.

Les résultats obtenus ainsi que leurs discussions et les interprétations qui en découlent sont présentés dans les chapitres III et IV.

Chapitre III  
Extraction ,  
Identification Et  
Propriétés Des  
Flavonoïdes



### III.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré, dans un premier temps, à la présentation des résultats des tests préliminaires puis l'extraction et l'identification des flavonoïdes issus de la plante *Ruta Chalepensis* par Infra Rouge à Transformé de Fourier (IR-FT), Chromatographie en phase gazeuse couplée au Spectromètre de Masse (CG-SM) et par la mesure de l'activité anti-oxydante des 04 extraits étudiés.

Dans un second temps, nous nous attacherons à étudier les potentialités inhibitrices des 04 extraits, par trois méthodes électrochimiques : perte de poids, polarisation linéaire et impédancemétrie. Cette étude électrochimique a été complétée par une analyse des surfaces corrodées en présence et en absence des 04 extraits par : Microscopie Electronique à Balayage couplée à l'Energie Dispersive de rayons X (MEB-EDX) et la Microscopie Optique 3D (MO-3D).

### III.2. TESTS PRELIMINAIRES

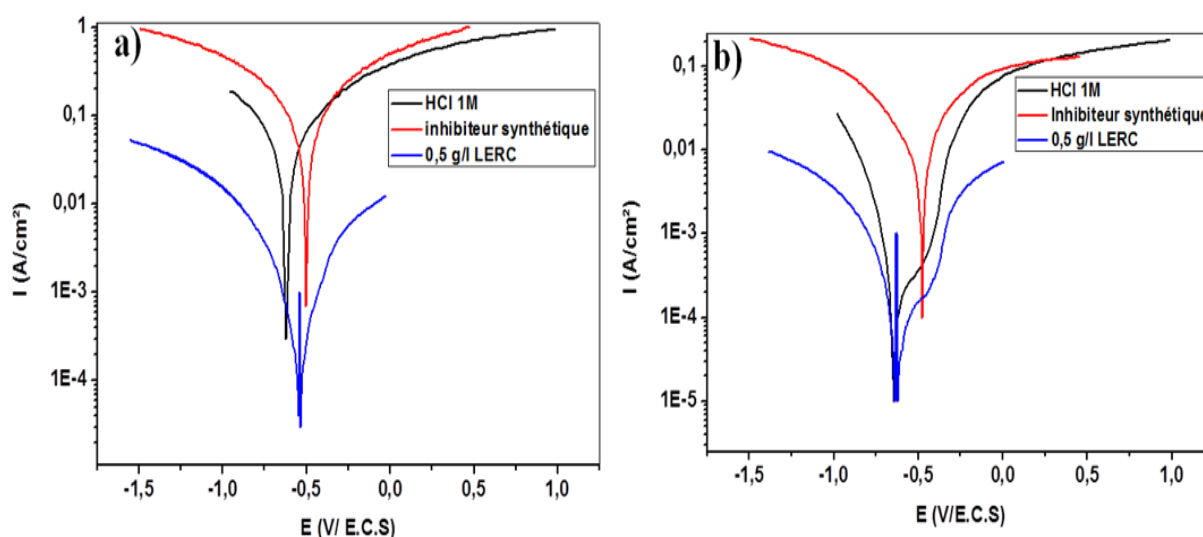
La plupart des inhibiteurs commerciaux sont des composés synthétiques toxiques et trop chers; en raison de leurs inconvénients; les recherches actuelles s'orientent vers le développement des inhibiteurs naturels à partir des plantes vertes. Ces inhibiteurs naturels sont non toxiques, respectueux de l'environnement et, en raison de leur abondance, sont relativement peu coûteux à produire.

Dans cette perspective, nous avons testé le pouvoir inhibiteur de deux plantes abondantes dans la région de Chlef qui sont le Romarin (R) et la *Ruta Chalepensis* (RC) (voir annexe 1). Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux obtenus pour deux inhibiteurs synthétiques commerciaux utilisés dans l'industrie pétrolière. Les tests ont été réalisés dans des milieux acides (HCl 1M), en portant à ébullition 10g de la plante *Ruta Chalepensis* dans 1 L de HCl (solution mère) puis nous avons réalisé des dilutions à partir de solutions mères. Les milieux acides utilisés sont similaires à ceux utilisés pour le décapage des pipelines. L'évaluation de l'efficacité inhibitrice de ces composées sur l'acier API 5L X52 a été déterminée par polarisation linéaire. Puis une étude de l'efficacité inhibitrice à des concentrations différentes de l'extrait RC à différentes températures par la méthode stationnaire et gravimétrique ont été réalisées. Le mécanisme d'adsorption a été déterminé en testant les différentes isothermes : Langumir, Frumkin et Temkin. Les valeurs

thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption ont également été calculées afin de déterminer le mode d'action de cet inhibiteur.

### II.2.1. Évaluation des performances d'un composé naturel et d'un composé synthétique en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier API 5L X52 en milieu acide chlorhydrique

La figure III.1 représente les courbes de polarisation obtenues de l'acier API 5L X52 avec et sans addition des deux inhibiteurs (synthétique et l'extrait RC à 0,5 g/l à deux température (298°K et 353°K) dans la solution 1M de HCl. Le tableau III.1 rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées a partir de ces courbes ainsi que l'efficacité inhibitrice de la corrosion.



**Figure III.1:** Courbes de polarisation de l'acier API 5L X52 avec et sans ajout de 0,5 g / L d'inhibiteurs dans 1M solution de HCl: a) T = 298°K; b) T = 353°K.

**Tableau III.1:** Efficacité inhibitrice (%) d'extraits de plante Ruta Chalpencis et de l'inhibiteur commercial à différents concentrations et différentes températures dans du HCl 1M.

	Températures (°K)	Concentrations (g/l)			
		0,5	1	2	3
		$EI_{pol}$ (%)			
Inhibiteur	298	31,54	36,68	33,49	25,06
Commercial	353	59,28	11,37	9,69	15,26
Inhibiteur LERC	298	25,83	31,25	74,42	91,42
	353	13,34	20,51	67,81	71,92

L'analyse du tableau III.1 et des courbes de polarisation (figure. III.1) précédemment obtenues nous permet de constater que:

- Il est très clair que l'efficacité de l'inhibiteur est meilleure à 298 °K par rapport à l'inhibiteur vert. D'autre part, on observe que ce dernier RC montre une inhibition plus importante que celle de l'inhibiteur commercial à la température  $T = 353 \text{ °K}$ .
- Comme on peut le voir dans le tableau III.1, les inhibiteurs synthétiques et verts ont tous les deux montré une faible efficacité à une concentration de 0,5 g/l.
- Par comparaison à l'inhibiteur synthétique, l'inhibiteur vert est plus performant à températures élevées.
- L'efficacité d'inhibition de RC augmente avec l'augmentation de sa concentration, la valeur maximale atteint  $EI_{pol} = 91,42 \%$  à une concentration  $C_{LERC} = 3 \text{ g/l}$  et à la température  $T = 298 \text{ °K}$ .

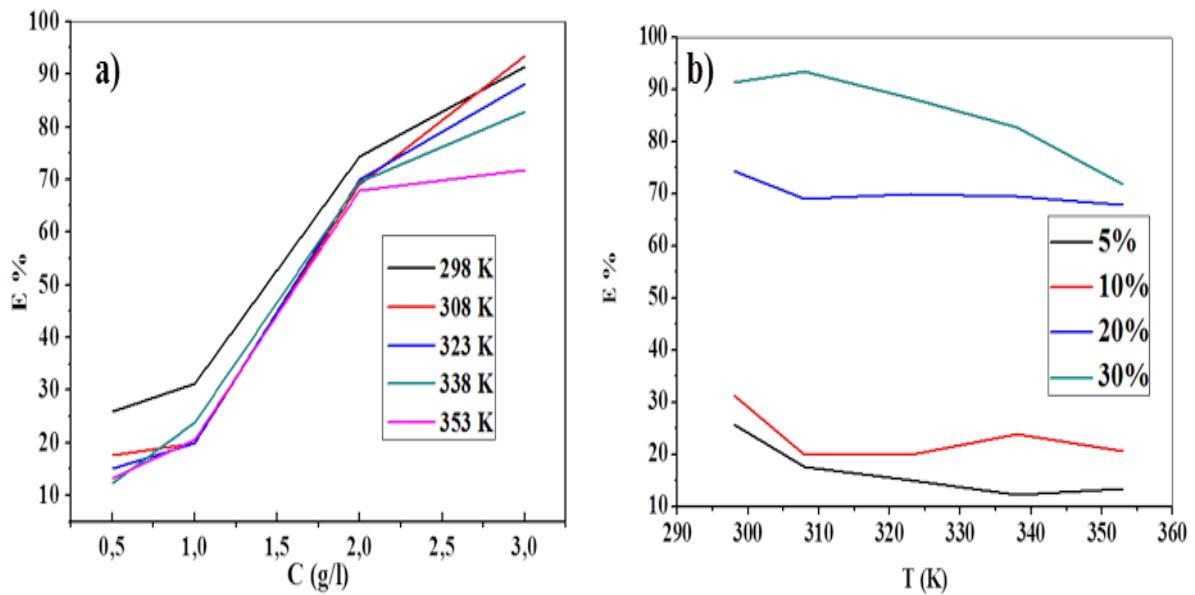
### **III.2.2. Mécanisme d'inhibition de l'extrait de *Ruta Chalepensis* à la surface de l'acier API 5L X52 dans une solution 1M HCl**

Le tableau III.2 présente les valeurs associées aux paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation. Pour une meilleure interprétation de ces paramètres nous avons illustré les effets de la température et de la concentration des inhibiteurs sur l'efficacité des inhibiteurs dans les courbes de la figure III.2.

**Tableau III.2 :** paramètres électrochimiques et efficacité  $EI_{pol}$  de l'inhibiteur RC pour différentes de sa concentration et des températures dans HCl 1M.

[C] (g/L)		HCl 1M	0,5 (g/L)	1 (g/L)	2 (g/L)	3 (g/L)
T (K)						
-E (mV)	298	574,4	597	548,9	628,5	551,7
	308	544	594,1	546,1	528,1	527,9
	323	503	598,3	565,6	520,8	562,9
	338	491	600	570,3	516,5	554,9
	353	518,6	556,3	577	524	530
I (mA)	298	2,40 E-1	1,78 E-1	1,65 E-1	6,14 E-2	2,06 E-2
	308	4,75 E-1	3,91 E-1	3,81 E-1	1,47 E-1	3,08 E-2
	323	3,41 E-1	2,89 E-1	2,73 E-1	1,02 E-1	3,99 E-2
	338	1,49 E-1	1,71 E-1	1,48 E-1	5,92 E-2	3,34 E-2
	353	5,85 E-1	5,06 E-1	4,46 E-1	1,88 E-1	1,64 E-2
$E_{pol}$ (%)	298	-	28,83	31,25	74,42	91,42
	308	-	17,59	19,85	69,06	93,52
	323	-	15,09	20,01	70,03	88,3
	338	-	12,2	23,8	69,5	82,8
	353	-	13,34	20,51	67,81	71,92

Ces données montrent une forte diminution de la densité de courant pour toutes les températures en présence d'inhibiteur. Un déplacement infime des potentiels de corrosion vers les valeurs moins nobles est observé, ce qui révèle le caractère mixte de l'inhibiteur. Donc ce dernier, réduit, simultanément, la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons  $H^+$ .

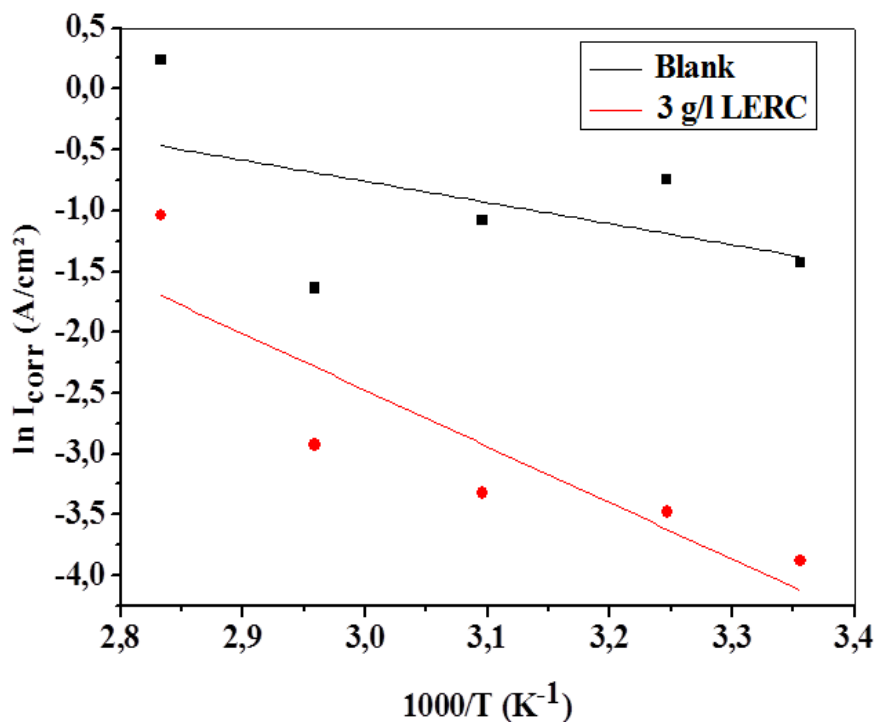


**Figure III.2:** Evolution du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X52 par 3g/L de RC dans HCl 1 M. a) Effet de concentration b) Effet de température.

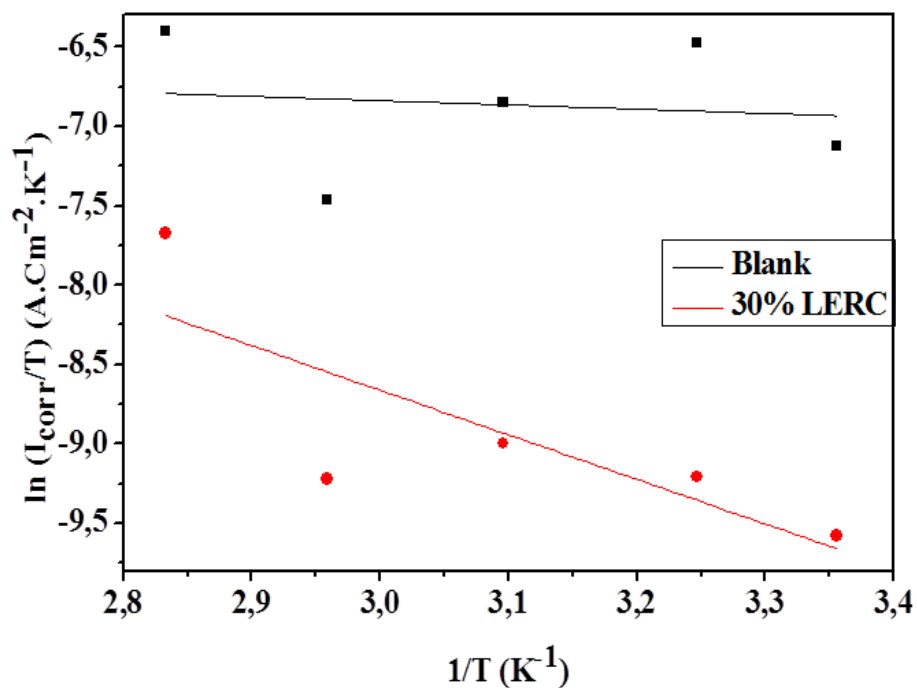
Ces résultats montrent que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et diminue légèrement avec l'augmentation de la température. Elle atteint la valeur de 93,52 % à la concentration de 3 g/L.

Dans le but d'obtenir plus de détails sur le processus de corrosion en présence d'inhibiteur, la détermination des paramètres d'activation du processus de corrosion tels que ( $E_a$ ), l'enthalpie ( $\Delta H_a$ ) et l'entropie ( $\Delta S_a$ ) sont évalués à partir de l'étude de l'effet de la température en utilisant la loi d'Arrhenius.

Les valeurs de l'énergie d'activation sont calculées à partir des pentes des droites d'Arrhenius en variant le logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue figure III.3 et ils sont regroupés dans le tableau III.3. Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation (Bochris, 1977) (figure III.4 tableau III.3).



**Figure III.3 :** Droites d'Arrhenius pour l'acier API 5L X52 dans HCl 1M avec et sans adition de RC à 3 g/L.



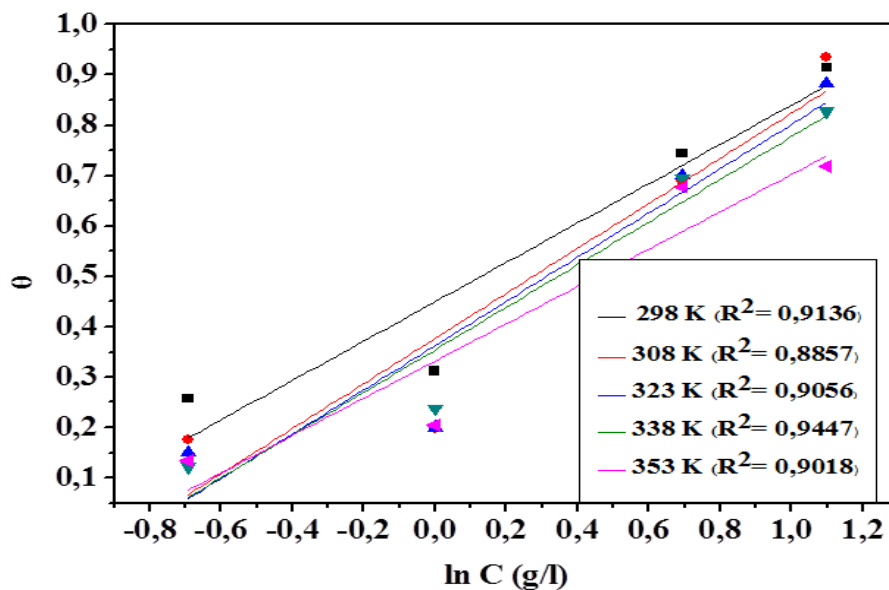
**Figure. II.4 :** Variation de Ln (I<sub>corr</sub>/T) en fonction de l'inverse de la température dans HCl 1M avec et sans ajout de RC à 3 g/L.

**Tableau III. 3 :** Paramètres thermodynamiques de l'acier dans HCl 1 M en présence de 3 g/L de LERC.

	$E_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a$ (KJ. mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
HCl 1M	14,46	2,22	-247,75
3 g/L RC	38,58	23,37	-199,45

Ces résultats montre clairement que la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans l'acide seul (HCl 1M), sont inférieure à la valeur de l'énergie d'activation en présence 3 g/L de RC, ce qui indique que RC s'adsorbe à la surface métallique en formant des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente. Ce comportement est lié au phénomène de physisorption des inhibiteurs à la surface du métal. D'autre part, les valeurs positives enthalpies d'activation obtenues indiquent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

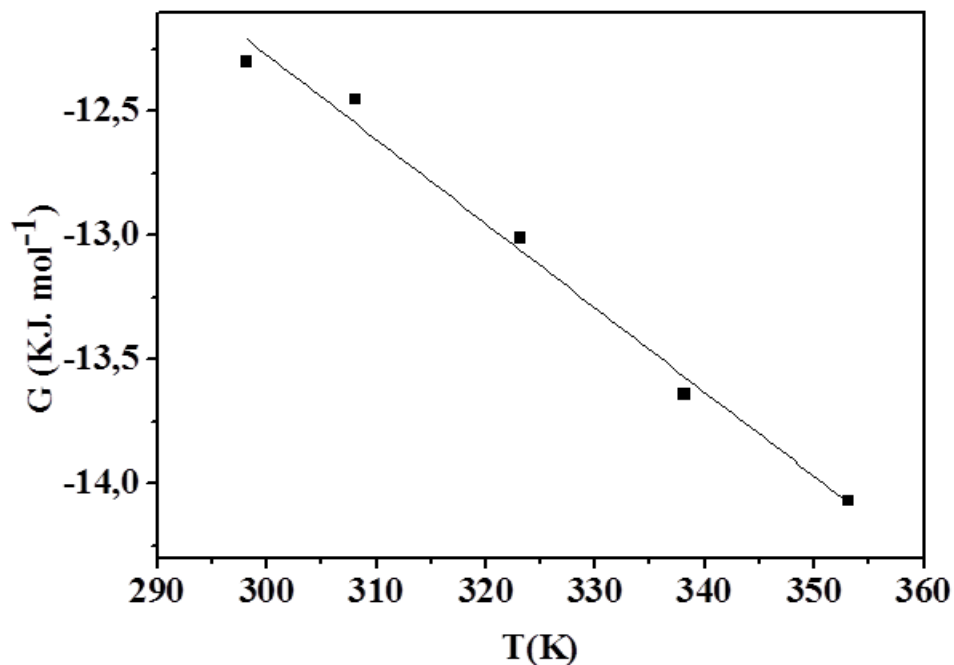
Plusieurs modèles d'adsorption tels que Langmuir, Temkin et Frumkin permet d'identifier le type d'adsorption de RC sur la surface d'acier. D'après les tracés des différentes isothermes pour chaque température, on constate que les coefficients de corrélation linéaires ont été utilisé pour choisir l'isotherme convenable. Le  $R^2$  pour l'isotherme de Temkin (figure III.5) est le plus proche à l'unité par rapport aux autres modèles.

**Figure III.5 :** Isothermes de Temkin d'adsorption de l'inhibiteur RC sur l'acier API 5L X52 en milieu acide HCl (1M).

D'après l'équation de Temkin, nous pouvons calculer l'énergie libre standard d'adsorption et sa variation en fonction de la température. D'après l'approximation d'Ellingham qui considère que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction associées à une équation de réaction sont indépendantes de la température en absence de changement d'état, sur un intervalle de température donné. Cette approximation permet notamment d'exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction associée à l'équation comme une fonction affine de la température. On a ainsi :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T \Delta S_{ads}^{\circ}$$

Le tracé figure III.6 permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) ainsi que l'entropie standard d'adsorption. Le tableau III.4 regroupe les paramètres thermodynamiques calculées à partir de ce tracé.



**Figure III.6 :** L'évolution de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  en fonction de la température.

D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on remarque que :

- La valeur négative obtenue de l'enthalpie  $\Delta H_{ads}$  confirme le comportement exothermique du processus d'adsorption de RC sur la surface de l'acier API 5L X52 dans une solution de HCl 1M ; et suggère une physisorption de RC.
- Le signe positif de la valeur d'entropie d'adsorption  $\Delta S_{ads}$  suggère que l'adsorption du RC est accompagnée par la désorption des molécules d'eau de la surface. En outre, la valeur positive de  $\Delta S_{ads}$  signifie qu'une augmentation de désordre s'est produite à l'interface entre l'inhibiteur adsorbé et la surface du métal.



**Tableau III.4 :** Paramètres thermodynamiques de RC en HCl 1 M pour différentes températures.

$C_{RC}$ (%)	$EI_{pol}$	$\theta$	K	$-\Delta G_{ads}$ KJ mol <sup>-1</sup>
T = 298K				
5	25,83	0,2583	3,17	12,3
10	31,25	0,3125		
20	74,42	0,7442		
30	91,42	0,9142		
T = 308K				
5	17,59	0,1759	2,33	12,45
10	19,85	0,1985		
20	69,06	0,6906		
30	93,52	0,9352		
T = 323K				
5	15,09	0,1509	2,29	13,01
10	20,01	0,2001		
20	70,03	0,7003		
30	88,3	0,8830		
T = 338K				
5	12,2	0,1220	2,31	13,64
10	23,8	0,2380		
20	69,5	0,6950		
30	82,8	0,8280		
T = 353K				
5	13,34	0,1334	2,18	14,07
10	20,15	0,2015		
20	67,81	0,6781		
30	72,92	0,7292		
$\Delta S_{ads}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	20,73			
$\Delta H_{ads}$ J mol <sup>-1</sup>	-34			

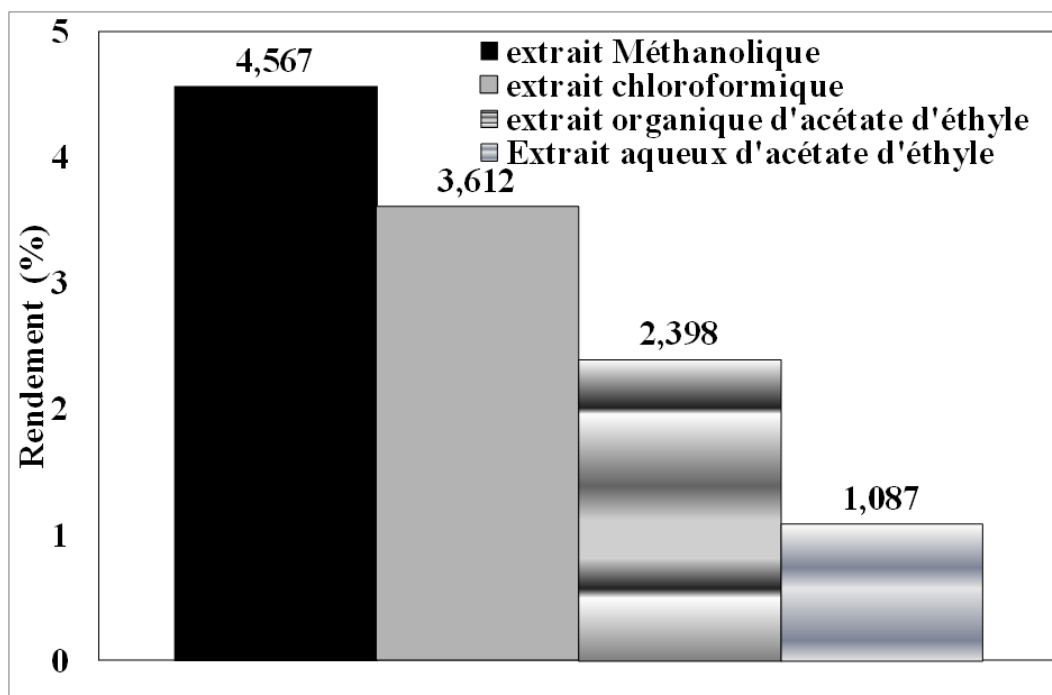
A partir, de ces tests préliminaires nous avons dégagé les points suivants (Benghalia et al, 2018) (voir annexe 2):

- L'efficacité inhibitrice par la plante Romarin est médiocre par rapport au Ruta Chalepensis.
- Les capacités inhibitrices de la plante RC, sont élevées et dépendent fortement de sa concentration dans la solution corrosive. Ses propriétés d'inhibition sont comparables à l'inhibiteur commercial synthétique à température ambiante.
- À la température élevée (308 K), la plante RC démontre une efficacité inhibitrice plus élevée que l'inhibiteur commercial.
- L'étude électrochimique a montré que l'inhibiteur RC a un caractère mixte, il réduit à la fois la vitesse des réactions anodique et cathodique.
- L'extrait de la plante RC est physiquement adsorbé sur la surface de l'acier API 5L X52 selon l'isotherme d'adsorption de Temkin.

Les résultats prometteurs obtenus durant les tests préliminaires, appuient notre choix pour l'extraction d'un inhibiteur vert à partir de la plante RC. En se basant sur l'étude bibliographique, les composées organiques qui apportent une efficacité inhibitrice sont les polyphénols. Ces derniers, dans les plantes, sont abondants dans les extraits flavonoïdes. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude, en testant la capacité inhibitrice des extraits flavonoïdes issus de la plante RC sur la corrosion des aciers API 5L X52 en milieu acide.

### III.3. RENDEMENT D'EXTRACTION

Le rendement d'extraction obtenu pour la Ruta Chalepensis a été calculé en utilisant l'équation (II.1), exprimé par rapport à la masse sèche mise au départ, après épuisement successif par des solvants de polarité croissante. Les rendements d'extraction obtenus sont regroupés dans la figure III.7



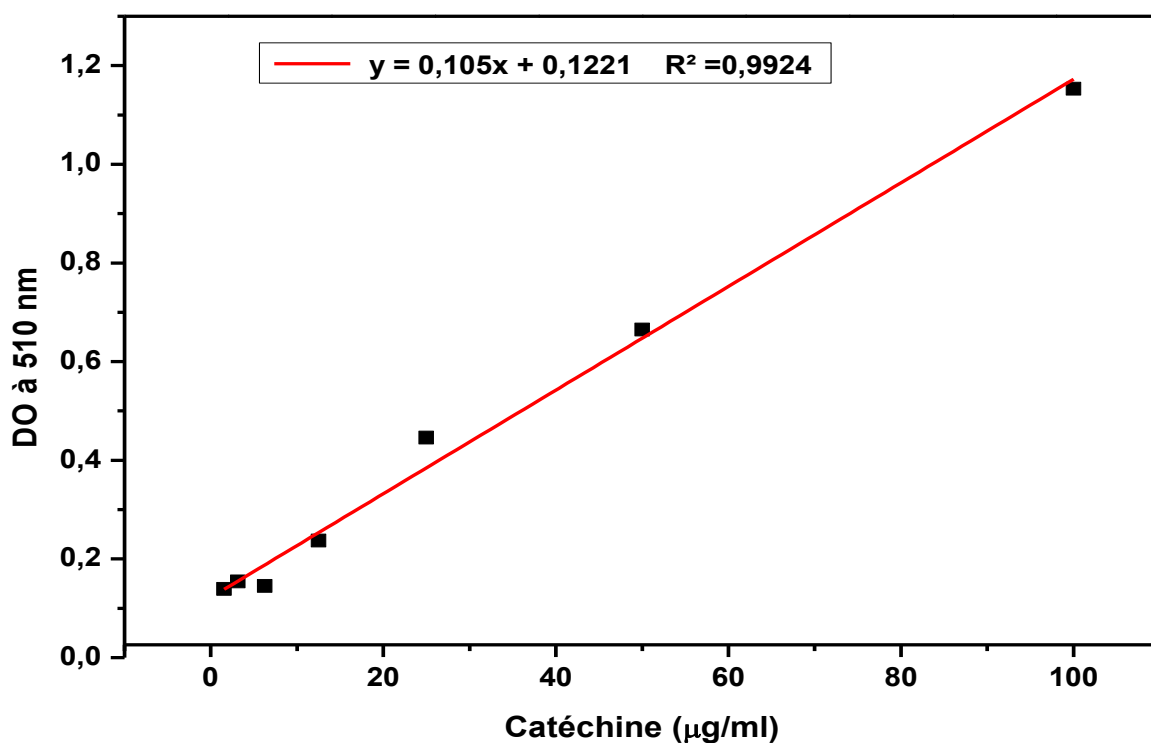
**Figure III.7:** Rendement d'extraction en pourcentage par rapport à la poudre sèche.

Les résultats présentés dans la figure ci-dessus montrent que les Extraits Méthanoliques et Chloroformiques ont été obtenus avec des rendements d'extraction plus élevés, respectivement de 4,567 % et 3,612 %. Le rendement d'extraction par de l'acétate d'éthyle est faible que ce soit pour la phase organique (2,398 %) ou pour la phase aqueuse (1,087 %).

La comparaison de ces résultats avec ceux rapportés par la littérature montre que les rendements d'extraction varient en fonction du végétal étudié et de la nature et des caractéristiques physico-chimiques des solvants utilisés et notamment de leur polarité. Pour la même plante, nos résultats sont confirmés par (Fleming et al, 2000), où le rendement d'extraction des flavonoïdes représente selon ses auteurs, 2 à 5 % selon la partie de la plante utilisée.

#### III.4. TENEURS EN FLAVONOÏDES

Les teneurs en flavonoïdes dans les extraits ont été déterminées à partir de l'équation de la régression linéaire de la courbe d'étalonnage exprimé en  $\mu\text{g}$  équivalent de catéchine par mg des extraits (Figure III.8). Le tableau III.5 résume les résultats obtenus des teneurs en flavonoïdes des extraits des plantes.



**Figure III.8:** Courbe d'étalonnage de la catéchine pour le dosage des flavonoïdes ( $\lambda = 510$  nm).

**Tableau III.5 :** Teneur en flavonoïdes totaux des extraits des plantes étudiées exprimée en ( $\mu\text{g.Eq}$  catéchine /mg extrait)

Les extraits	( $\mu\text{g}$ catéchine/mg extrait)
Extrait Méthanolique	$72 \pm 0,375$
Extrait Chloroformique	$80 \pm 0,843$
Extrait Organique d'Acétate d'Ethyle	$41 \pm 0,457$
Extrait Aqueux d'Acétate d'Ethyle	$22 \pm 0,942$

Les résultats du dosage des flavonoïdes montrent que l'Extrait Chloroformique contient  $80 \pm 0,843 \mu\text{g}$  catéchine/mg d'extrait suivi par l'Extrait Méthanolique ( $72,43 \pm 0,375 \mu\text{g}$  catéchine/mg d'extrait). L'Extrait Organique d'Acétate d'Ethyle renferme  $41 \pm 0,457 \mu\text{g}$  catéchine/mg d'extrait, alors que l'Extrait Aqueux d'Acétate d'Ethyle ne contient que  $22 \pm 0,942 \mu\text{g}$  catéchine/mg d'extrait.

**Au vu du tableau III.5, nous notons que la teneur en flavonoïdes totaux varie d'un extrait à un autre. Les Extraits Chloroformiques et Méthanoliques enregistrent les plus fortes teneurs avec respectivement  $80$  et  $72 \mu\text{g}$  catéchine/mg d'extrait. Les Extraits Aqueux d'Acétate d'Ethyle sont les moins riches en extraits flavonoïdes  $22 \mu\text{g}$  catéchine/mg extrait. Ces teneurs élevées en flavonoïdes totaux enregistrées dans les**

**feuilles, sont justifiables par leur exposition à l'ensoleillement solaire car les flavonoïdes assurent la protection des tissus de la plante contre les effets III.5.**

### **CARACTERISATION DES EXTRAITS DE RUTA CHALEPENSIS**

Les extraits flavonoïdes issus de la plante *Ruta chalepensis* ont été successivement analysés par CG-SM et IRFT. Leurs activités antioxydantes ont été aussi déterminées afin de relever les caractéristiques distinctives inhérentes à la plante en question.

#### **III.5.1. Caractérisation des extraits par GC-SM**

Les figures III.9, III.10, III.11 et III.12 présentent respectivement les chromatogrammes des extraits de flavonoïdes: EM, EC, EOAE et EAAE. La composition des quatre extraits est identifiée par CG-SM à l'aide des temps de rétention. Les résultats analytiques sont regroupés dans les tableaux III.6, III.7, III.8 et III.9. La hauteur du pic indique les concentrations relatives des composants présents dans la plante. Le spectromètre de masse analyse les composés élués à différents moments pour identifier la nature et la structure de ces composés.

A partir du chromatogramme spécifique à l'EM figure III.9 et le tableau III.6, nous pouvons identifier un total de 7 composés avec un pourcentage de 94,65 %. La majorité des composés identifiés sont des composés furocoumarines portant une fonction cétone tels qu'enocoumarone du rayonnement solaire (Gehin et al, 2006). Nous pouvons dire que les feuilles de la *Ruta Chalepensis* de la région Ouad El Fedda, sont riches en flavonoïdes totaux, par comparaison à d'autres régions avec le même mode d'extraction (Ouerghemmi et al, 2017). La différence atteint 25 µg catéchine/mg extrait pour l'Extrait Méthanolique.

: Methoxsalen (temps de rétention de 24,43 min avec un pourcentage de 52,279 %), Bergapten (à 24,795 min avec un pourcentage de 4,887 %) et Isopimpinellin (à 29,239 avec un pourcentage de 2,483 %). Un flavonoïde (le Cirsimaritin 25,130 %) a été détecté à un temps de rétention de 44,701min. Ce composé porte plusieurs atomes d'oxygènes qui peuvent facilement se lier à l'atome de transition (fer). Le composé bis (2-éthylhexyle) phtalate est détecté au temps de rétention de 40,893 min avec un pourcentage de 5,206 %.

**Tableau III.6 :** La composition de l'Extrait Méthanolique (EM) identifiée par CG-SM

Temps de rétention	Molécules	Pourcentage
18,473	Phenethylamine	1,280
24,430	Methoxsalen	52,279
24,795	Bergapten	4,887
29,239	Isopimpinellin	2,483
40,893	Bis(2-Ethylhexyl) Phthalate	5,206
44,701	Cirsimaritin	25,130
54,767	Stigmastan-3,5-Dien	5,347

**Tableau III.7 :** La composition de l'Extrait Chloroformique (EC) identifiée par CG-SM

Temps de rétention	Molécules	Pourcentage
11,828	4h-Pyran-4-One	4,732
14,448	4-Vinyl-2-Methoxy-Phenol	1,578
15,519	2,4-Imidazolidinedione	1,081
16,973	Methyl 9-Methylundecanoate	8,730
17,108	2-Penten-1-Ol	19,697
17,779	2,3-Dihydro-1,1-Dimethyl-3-Oxo-5-Trifluoromethyl)-1h-Pyrazolium Hydroxide	3,953
19,198	Heptanoic Acid	14,907
19,345	2-Naphthalenol	6,464
20,139	2,4-Diamino Pyrimidine	1,030
22,011	2h-1-Benzopyran-2-One	14,354
22,847	Abenzene	7,894
23,206	2h-1-Benzopyran-2-One	4,639
24,313	Methoxsalen	3,043
24,689	Muskolactone	1,399

**Tableau III.8 :** La composition de l'Extrait Organique d'Acétate d'Ethyle (EOAE) identifiée par CG-SM

Temps de rétention	Molécules	Pourcentage
13,855	Undecanone	1,750
14,738	Camphene	1,610
16,969	Dodecanoic Acid	4,292
17,122	2-Butene	1,232
19,341	Eicosanoic Acid	2,339
21,696	Hexadecanoic Acid	3,139
22,879	Pentamethylbenzaldehyde	1,579
24,286	Methoxsalen	29,425
24,574	9,12-Octadecadienoyl Chloride	1,557
24,686	9-Hexadecenoic Acid	7,199
44,516	Cirsimaritin	21,49
44,922	Silicone Polymer	1,764
44,922	Silicone Polymer	1,764

**Tableau III.9 :** La composition de l'Extrait Aqueux d'Acétate d'Ethyle (EAAE) identifiée par CG-SM

Temps de rétention	Molécules	Pourcentage %
13,865	2-Nonanone	1,398
14,742	Alpha.-Terpinenyl Acetate	1,997
16,978	Dodecanoic Acid	2,377
17,137	2-Butenal	1,006
19,351	Tetradecanoic Acid	1,653
19,857	Tetramethyl Succinimide	1,147
21,693	Hexadecanoic Acid	2,139
24,301	Methoxsalen	17,614
24,689	9-Octadecenoic Acid	3,937
24,801	Tridensenone	1,953
44,543	Cirsimaritin	15,89
48,287	3-Oxa-6-Thia-2	3,004
50,188	9-Octadecenoic Acid	10,565

50,318	9-Octadecenoic Acid	4,436
50,706	1,2-Epoxy-1-Vinylcyclododecene	1,356
51,183	Octadec-9-Enoic Acid	5,336
51,418	Di-(9-Octadecenoyl)-Glycerol	1,373



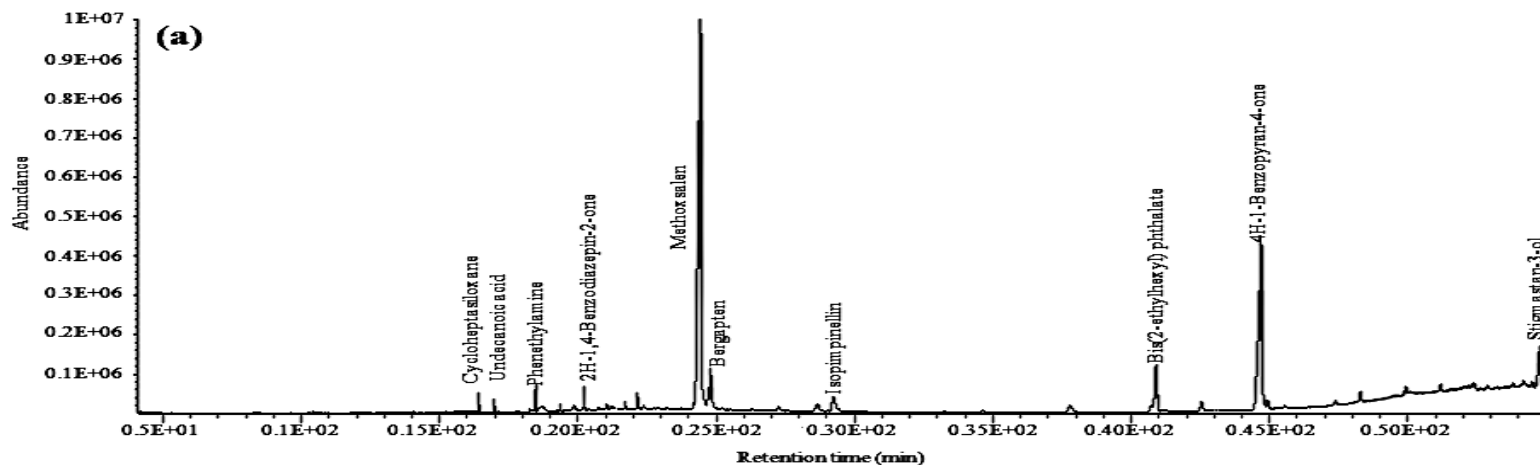


Figure III.9 : Chromatogramme de l'EM de la plante Ruta Chalepensis.

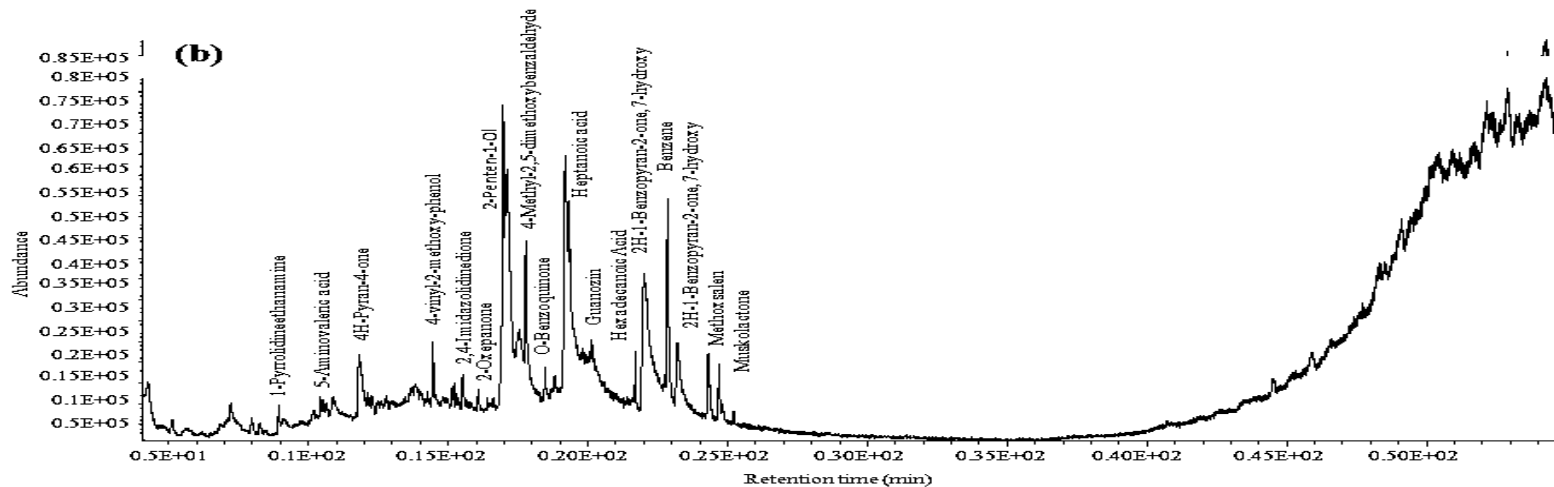


Figure III.10 : Chromatogramme de l'EC de la plante Ruta Chalepensis

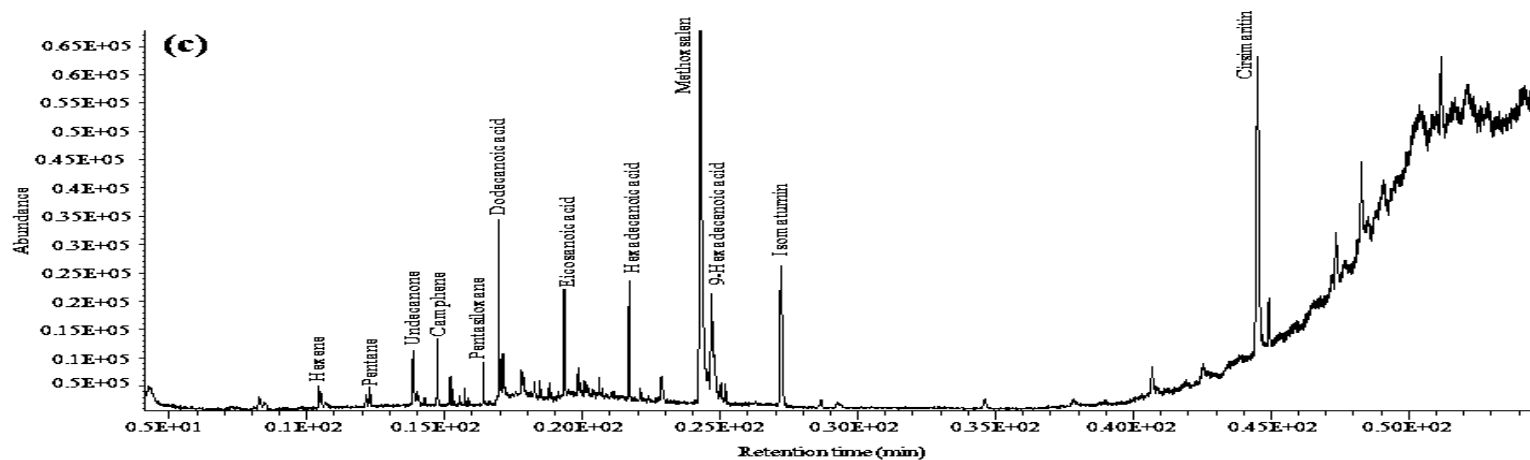


Figure III.11 : Chromatogramme d'OEAE de la plante Ruta Chalepensis.

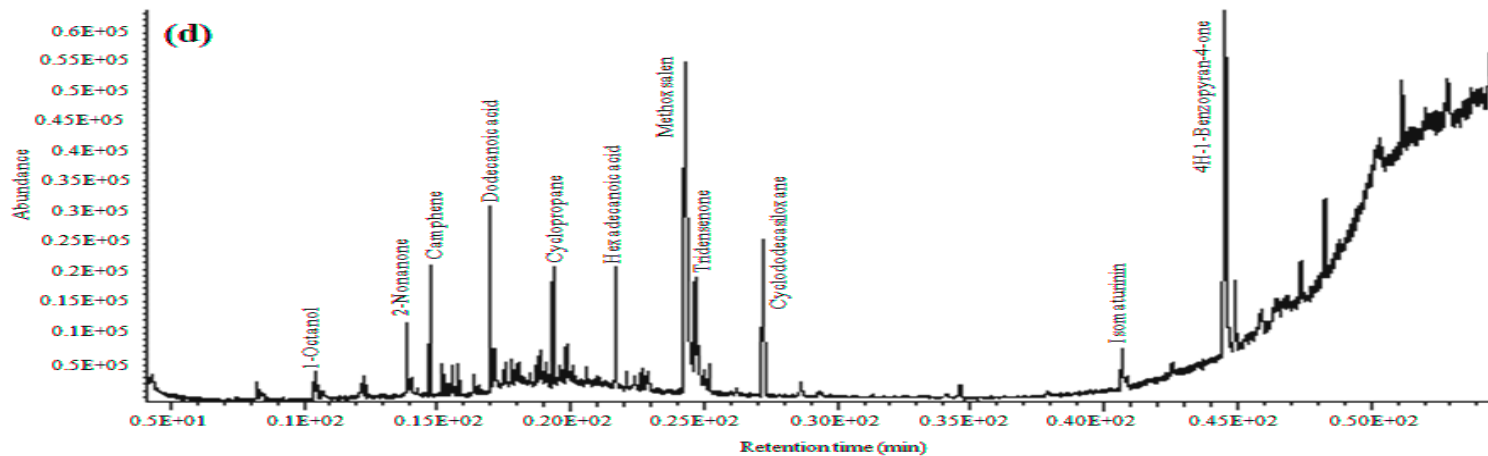


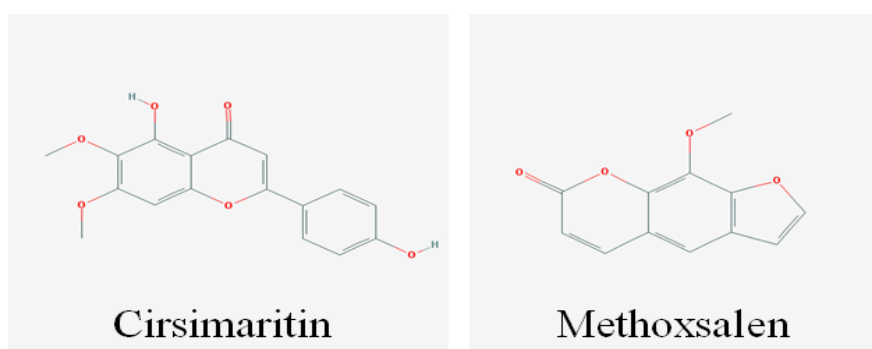
Figure III.12 : Chromatogramme d'AEAE de la plante Ruta Chalepensis.

Dans le chromatographe III.10 spécifiques à l'EC, les composés identifiés sont classés en différents groupes fonctionnels: alcools (2-pentène-1-ol 19,697 %), cétones (4h-pyran-4-one 4,732 %, 2,4-imidazolidinedione 1,081 % et 2h-1-benzopyran-2-One 20,02 %) et les acides carboxyliques comme: acide heptanoïque 14,907 %;) et du phénol en tant que: 4-vinyl-2-méthoxy-phénol 1,5782 %; et naphthaléno l 6,464 %. Le CE contient moins de Methoxsalen que l'EM, avec une concentration d'environ 3,043 %.

Pour les s EOAE et EAAE, figures III.11 et III.12, les pics du composé Methoxsalen sont majoritaires pour les deux extraits : avec des pourcentages de 29,425 % et 17,614 % respectivement. Le second composé majoritaire dans les deux extraits est le flavonoïde (le Cirsimaritin) avec des pourcentages de 21,492 % et 15,895 % respectivement. Ces composés contiennent d'oxygène en tant qu'hétéroatome.

L'étude des rendements d'extraction de flavonoïdes, a montré que les teneurs les plus élevées en flavonoïdes sont obtenues pour le EM > EC > EAAE > EOAE. Des études antérieures utilisant la même méthodologie a rapporté la présence de plusieurs flavonoïdes, alcaloïdes, cétones et composés phénoliques de l'extrait de Rue (Mena, 2012) (Cirlini, 2016). En comparaison avec ces travaux certain composés ne sont pas détectés par CG-MS. Cette absence dans nos expériences, peut être expliquée par la polyvalence dans les conditions expérimentales dans l'identification de structures flavonoïdes. Ils pourraient être détériorés par la température fonctionnelle de CG-MS (250°C).

Pour ces extraits, nous avons détecté d'autres groupements fonctionnels bénéfiques à l'inhibition de la corrosion comme le montre la littérature. En conclusion, la structure chimique des composés majoritaires pour les quatre extraits est représentée dans la figure III.13.



**Figure III.13 :** Structure chimique des composés majoritaires

### III.5.2. Analyse des extraits par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La technique IR-TF a été appliquée pour déterminer les groupements fonctionnels présents dans l'ensemble des extraits étudiés. Les attributions des pics IR-TF et des bandes aux groupes fonctionnels sont données dans le tableau III.10. Les figures III.14, III.15, III.16 et III.17 ci-après, présentent les spectres IR-TF de la région 4000 - 650  $\text{cm}^{-1}$  pour les extraits EM, EC, EOAE et EAAE successivement.

**Tableau III.10:** Les attributions des pics IR-TF et des bandes aux groupes fonctionnels pour les extraits étudiés.

Bande IRFT Extraits	$\nu_{\text{O-H}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C-H}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C=O}}$ ester $\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{CH}_3}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C-O}}$ $\alpha\beta$ insaturé $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C-O}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{=C-H}}$ $\text{cm}^{-1}$
EM	3648, 3586, 3447, 3414, 3364, 3314	2832, 2503, 2926	1729	1440	-	1025	818
EC	3524, 3484, 3416, 3359, 3279, 3233	2829, 2522	-	1440	-	1013	-
EOAE	3630-3200	2930-2530	1847	1450	1117	1023	824
EAAE	3300-3480	2830-2820	1861	1460	1108	1017	815

$\nu$  vibration d'élongations,  $\delta$  vibration de déformations

Tous les extraits présentent les principaux pics caractéristiques des flavonoïdes. L'absorption assez intense observés entre 3300-3284  $\text{cm}^{-1}$ , nettement visible dans les spectres infrarouge, est celle de la bande de valence OH et des vibrations de valence symétriques de CH / CH<sub>2</sub> correspondant aux groupes glucosides située entre 2849-2853  $\text{cm}^{-1}$  soutiennent l'existence de polyphénols / flavonoïdes.

Le spectre IR présente des pics d'absorption de vibration C = C et C = O vers 1730  $\text{cm}^{-1}$ , 1847  $\text{cm}^{-1}$  et 1861  $\text{cm}^{-1}$  de la fonction carbonyle des aldéhydes et des cétones à partir de triglycérides et de polyphénols.

Les bandes d'absorbance qui se situent entre 1013  $\text{cm}^{-1}$  et 1117  $\text{cm}^{-1}$  sont associées aux vibrations de C-O de l'ester. Nous remarquons, aussi, des pics intenses entre 600  $\text{cm}^{-1}$  et 800

cm<sup>-1</sup> 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 flavanoides glycosidiques. Dans la littérature, l'utilisation des extraits végétaux comme inhibiteur vert de la corrosion des métaux est expliqué par la richesse en molécules ayant des groupements OH, C=O... dans leurs structures chimiques. A travers, les résultats d'analyses par IR-TF et CG-MS, nos extraits sont riches en composés dont l'effet inhibiteur est prouvé tels que : les polyphénols, les cétones, les acides carboxyliques, les alcools, les aldéhydes et les amines (Suzuki, 1996) (Tsuji,2000). Ces composés sont plus présents dans les extraits EM.

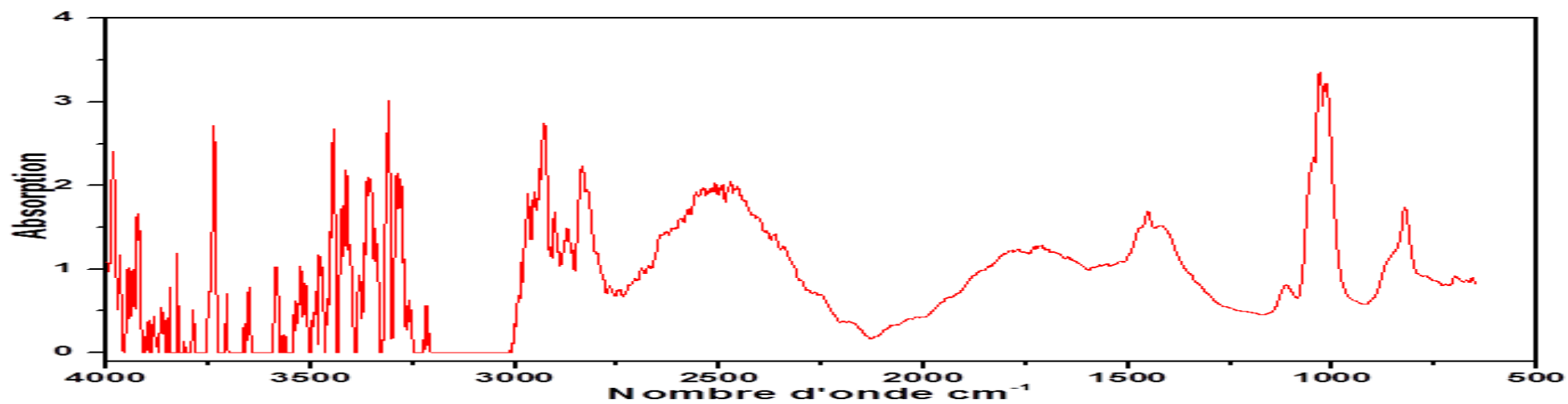


Figure III.14 : Spectre IR-TF de l'extrait EM.

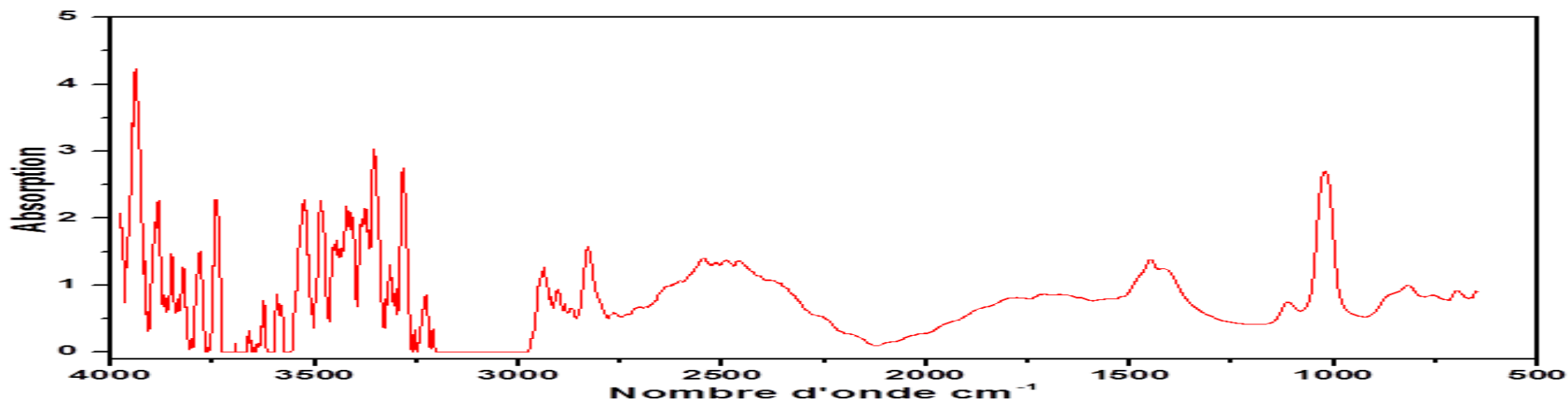


Figure III.15 : Spectre IR-TF de l'extrait EC.

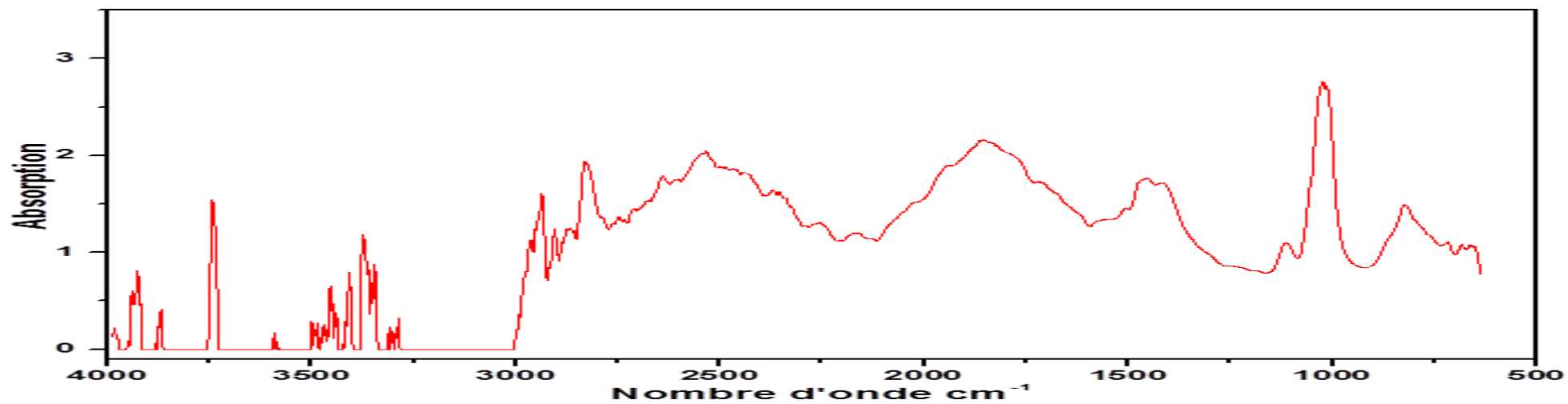


Figure III.16: Spectre IR-TF de l'extrait EOAE.

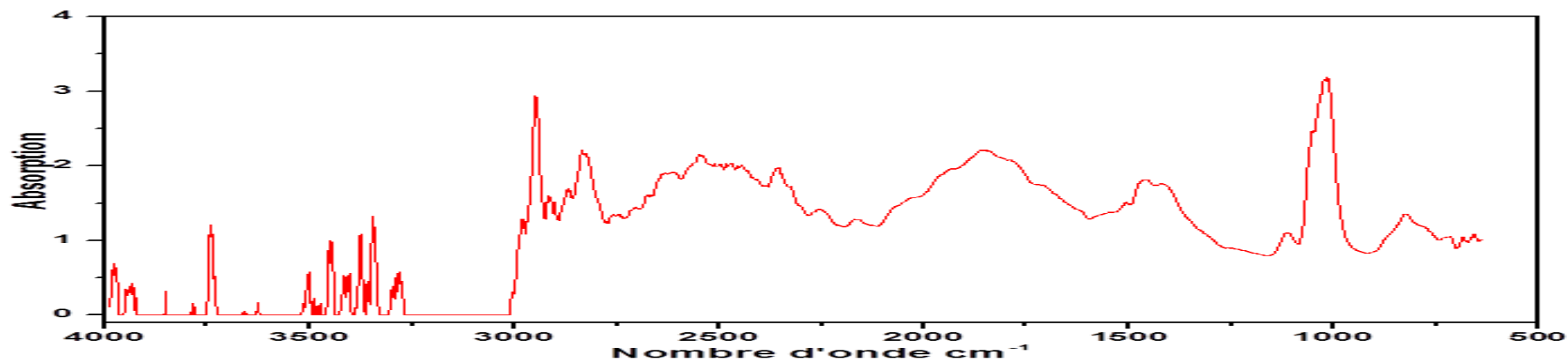


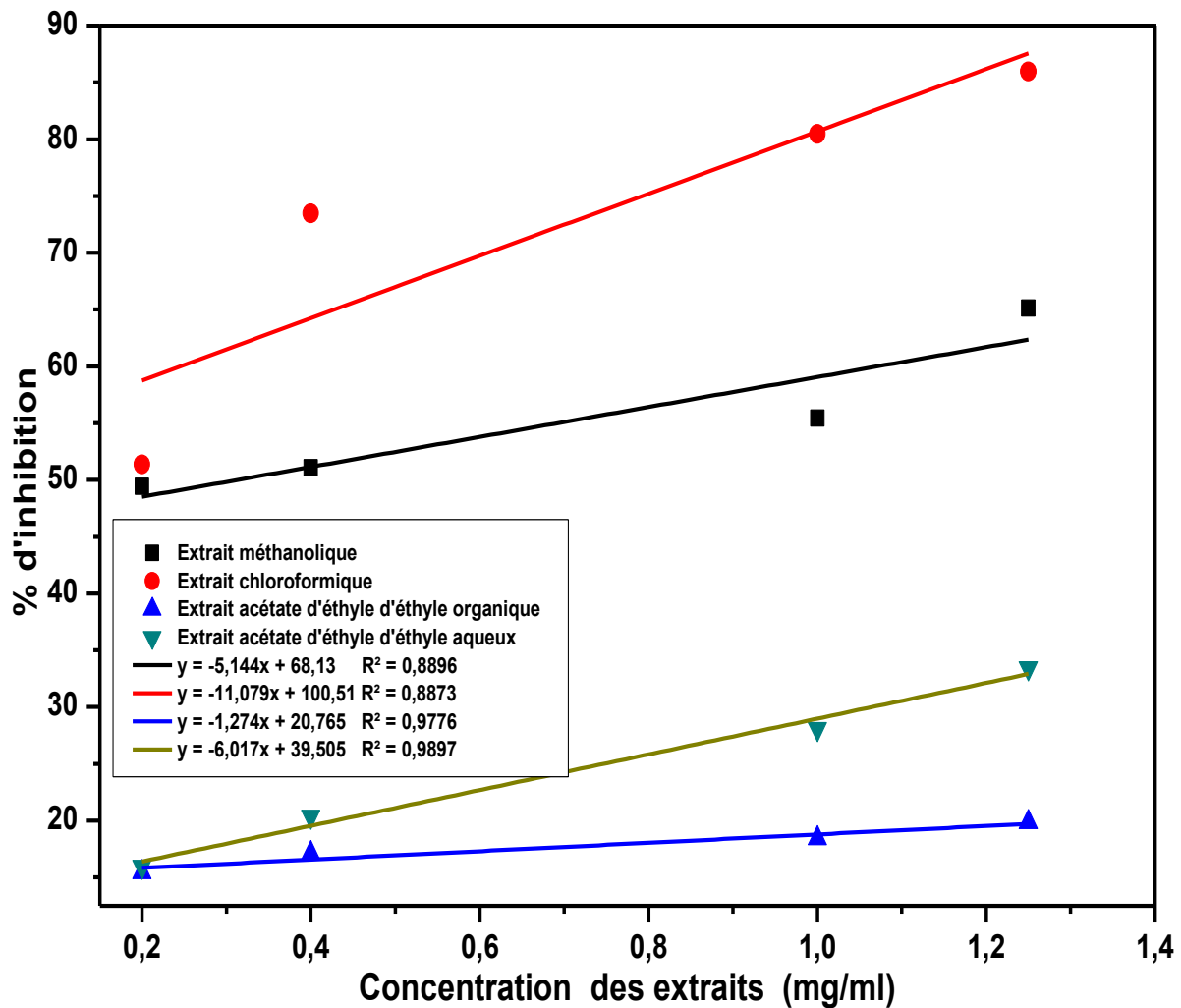
Figure III.17 : Spectre IR-TF de l'extrait EAAE.

### III.6. ACTIVITE ANTI-OXYDANTE DES EXTRAITS DE PLANTE

Jusqu'à présent, il n'y a pas de méthodes simples et universelles par lesquelles l'activité anti-oxydante est évaluée qualitativement et quantitativement (Prior et al., 2005). Pour cette raison, La mise en évidence du pouvoir antioxydant des extraits de plante a été réalisée par trois techniques chimiques (le piégeage du radical libre DPPH, la réduction de fer, et le blanchiment du  $\beta$ -carotène).

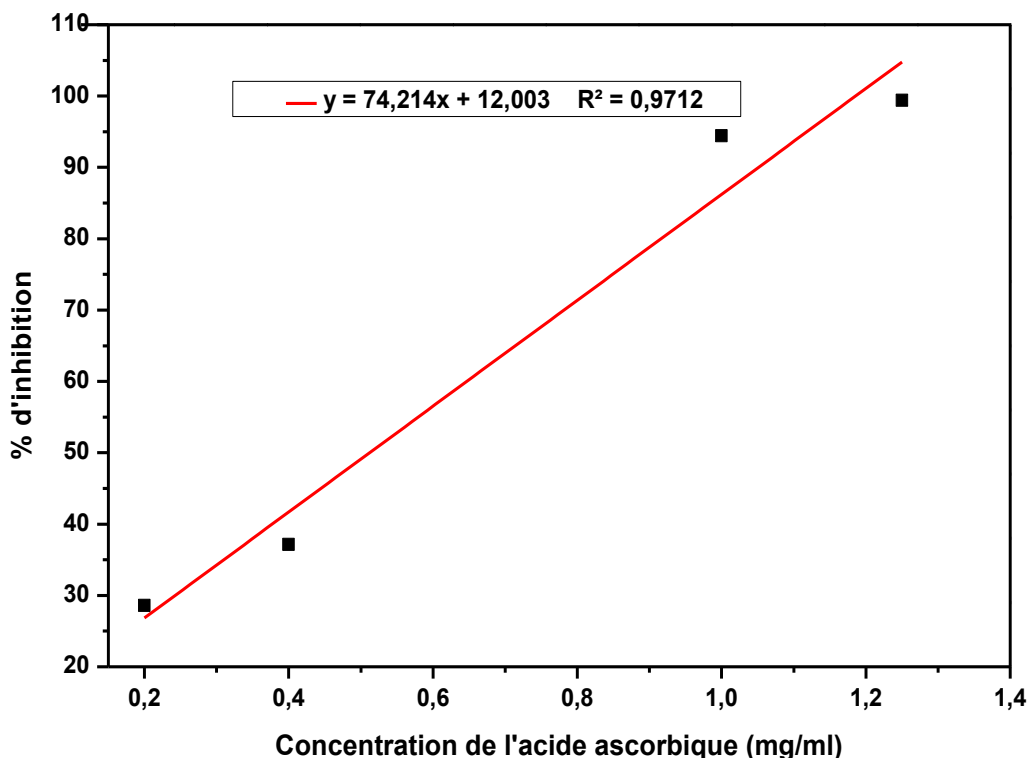
#### III.6.1. Test de piégeage du radical libre DPPH

Les figures III.18 et III.19 représentent les résultats du pourcentage d'inhibition du radical DPPH par les extraits EM, EC, EOAE et EAAE de *Ruta chalepensis* et l'acide ascorbique respectivement.



**Figure III.18 :** % d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations des extraits flavonoïdes de *Ruta Chalepensis*.





**Figure III.19 :** % d'inhibition du DPPH en fonction de différentes concentrations de l'acide ascorbique.

D'une manière générale, tous les extraits testés Méthanolique, Chloroformique, Organique et Aqueux d'Acétate d'Ethyle ont provoqué une diminution plus ou moins importante de l'absorbance à 515 nm selon leurs concentrations.

L'Extrait Chloroformique de *Ruta Chalepensis* paraît le plus actif par rapport aux autres extraits à cause de leur solubilité des molécule flavonoïdes dans le solvant et on constate que l'activité de cette extrait est plus importante sur la réduction du DPPH à un pourcentage d'inhibition supérieur à 87,66 % , suivie de l'Extrait Méthanolique (62,33 %), l'extrait Aqueux d'Acétate d'Ethyle (32,68 %) et l'Extrait Organique d'Acétate d'éthyle (19,67 %) à une concentration de l'ordre de 1,25 mg/ml. Ces résultats montrent que nos extraits possèdent une puissante activité à céder le proton pour neutraliser le radical DPPH.

Pour mieux caractériser le pouvoir antioxydant, nous avons présenté les valeurs de IC50 pour les extraits testés dans le tableau III.11.

**Tableau III.11** : Les valeurs des IC50 des différents extraits.

Les extraits	IC50 (mg/ml)
Extrait méthanolique	3,53
Extrait chloroformique	4,56
Extrait organique d'acétate d'éthyle	non significative
Extrait aqueux d'acétate d'éthyle	non significative
L'acide ascorbique	0,51

Parmi les quatre extraits de *Ruta Chalepensis*, l'Extrait Méthanolique représente l'extrait le plus actif avec une IC50 de l'ordre de 3,53 mg /ml suivi par l'Extrait Chloroformique avec une IC50 de 4,56 mg/ml. En comparaison avec l'antioxydant standard (l'Acide ascorbique) qui démontre un IC50 % = 0,51 mg/ml, nous constatons que nos extraits sont moins actifs par rapport au standard.

Pour le mécanisme de piégeage de radical, la réaction entre l'antioxydant et DPPH dépend de la conformation structurale de l'antioxydant. Certains composés réagissent rapidement avec DPPH, réduisant un nombre de molécules de DPPH égal au nombre de groupements hydroxyles (Bondet et al, 1997). Par ailleurs, l'activité de piégeage de radical libre des flavonoïdes dépend de la présence du groupe OH, en particulier 3-OH (Heim et al, 2002).

### III.6.2. Test de la réduction du fer FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power)

L'activité anti-oxydante des extraits de *Ruta Chalepensis* a été évaluée en utilisant la méthode de FRAP. Cette dernière est un essai simple, rapide et reproductible. La présence des réducteurs dans l'extrait provoque la réduction de  $Fe^{3+}$  complexe ferricyanide à la forme ferreux. Par conséquent, le  $Fe^{2+}$  peut être évalué en mesurant et en surveillant l'augmentation de la densité de la couleur verte dans le milieu réactionnel à 700 nm. Les résultats du pouvoir réducteur des extraits testés par FRAP sont représentés dans le tableau III.12.

Tous les extraits montrent quelques degrés de capacité donneuse d'électrons, l'Extrait Chloroformique donne le plus fort pouvoir réducteur que celui des autres extraits suivi de celui de l'Extrait Méthanolique, et l'Extrait Aqueux d'Acétate d'Ethyle. Enfin, la plus faible puissance réductrice a été observée pour l'Extrait d'Acétate d'Ethyle Organique.

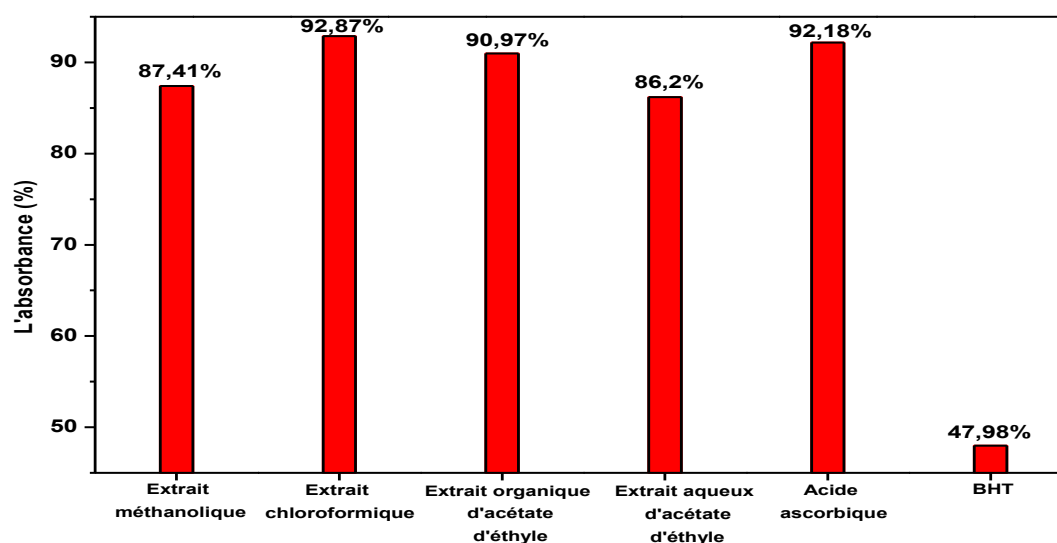
**Tableau III.12 :** Activité antioxydante par FRAP pour différents extraits.

Les extraits	FRAP
Extrait Methanolique	0,321 nm
Extrait Chlroformique	0,605 nm
Extrait Organique d'Acétate d'Ethyle	0,113 nm
Extrait Aqueux d'Acétate d'Ethyle	0,209 nm
L'acide ascorbique	2,284 nm
IC50 Extrait Methanolique (mg/ml)	20
IC50 Extrait Chlroformique (mg/ml)	15
IC50 Extrait Organique d'Acétate d'Ethyle (mg)	28
IC50 Extrait Aqueux d'Acétate d'Ethyle	25
IC50 acide ascorbique (mg/ml)	0,5

Ainsi, l'addition des extraits de flavonoïdes en particulier l'Extrait Chloroformique et Méthanolique pourrait inhiber la formation de rouille ( $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ) communément appelée corrosion de l'acier.

### III.5.3. Test de décoloration du $\beta$ -carotène

La figure III.20 représente les résultats de l'activité antioxydant de quatre extraits à une concentration de l'ordre de 2 mg/ml, d'acide ascorbique et de BHT. Ce test est réalisé par le blanchissement de  $\beta$ -carotène.

**Figure III.20 :** Activité anti-oxydante relative des extraits, l'acide ascorbique et le BHT.

L'oxydation d'acide linoléique par le  $\beta$  carotène est efficacement inhibée par l'Extrait Chloroformique (92,87 %), l'Extrait Organique d'Acétate d'Ethyle (90,97 %), l'Extrait Méthanolique (87,41 %) et l'Extrait Aqueux d'Acétate d'Ethyle (86,2 %). Ces valeurs montrent que nos extraits naturels possèdent un pouvoir antioxydant élevé par rapport à celui obtenu par l'antioxydant synthétique BHT (47,98 %) par contre l'acide ascorbique donne un meilleur pourcentage d'inhibition qui dépasse 90 %.

Le  $\beta$  carotène est décoloré rapidement en absence de l'antioxydant grâce à la formation du complexe d'oxydation ( $\beta$ -carotène –acide linoléique). La présence des antioxydants peut diminuer le phénomène de blanchissement par neutralisation du radical libre de l'acide linoléique.

Les extraits de *Ruta Chalepensis* sont des antioxydants que ce soit en phase aqueuse ou organique. Ce qui montre un intérêt certain de cette plante dans les différentes applications.

### III.7. ETUDE DU POUVOIR INHIBITEUR DES EXTRAITS FLAVONOÏDES

Dans le but de bien comprendre le comportement électrochimique de notre acier en présence des extraits, il faut, tout d'abord, étudier le comportement de l'acier sans inhibiteur dans HCl (1M) puis de refaire l'étude en présence d'inhibiteurs pour les différents extraits par les méthodes stationnaires et non stationnaires.

#### III.7.1. Méthode gravimétrique

Dans cette étude, on a effectué des essais de perte de masse par immersion durant 24h dans un milieu 1M d'HCl avec addition de 0,5 g/l des différents extraits de *Ruta Chalepensis*. L'efficacité inhibitrice déterminée selon l'équation (II.11) est regroupée dans le tableau III.13.

**Tableau III.13 :** Résultats gravimétriques de l'acier dans HCl 1M avec addition de 0,5g/L des extraits EM, EC, EOAE et EAAE de *Ruta chalepensis* à 298 °K.

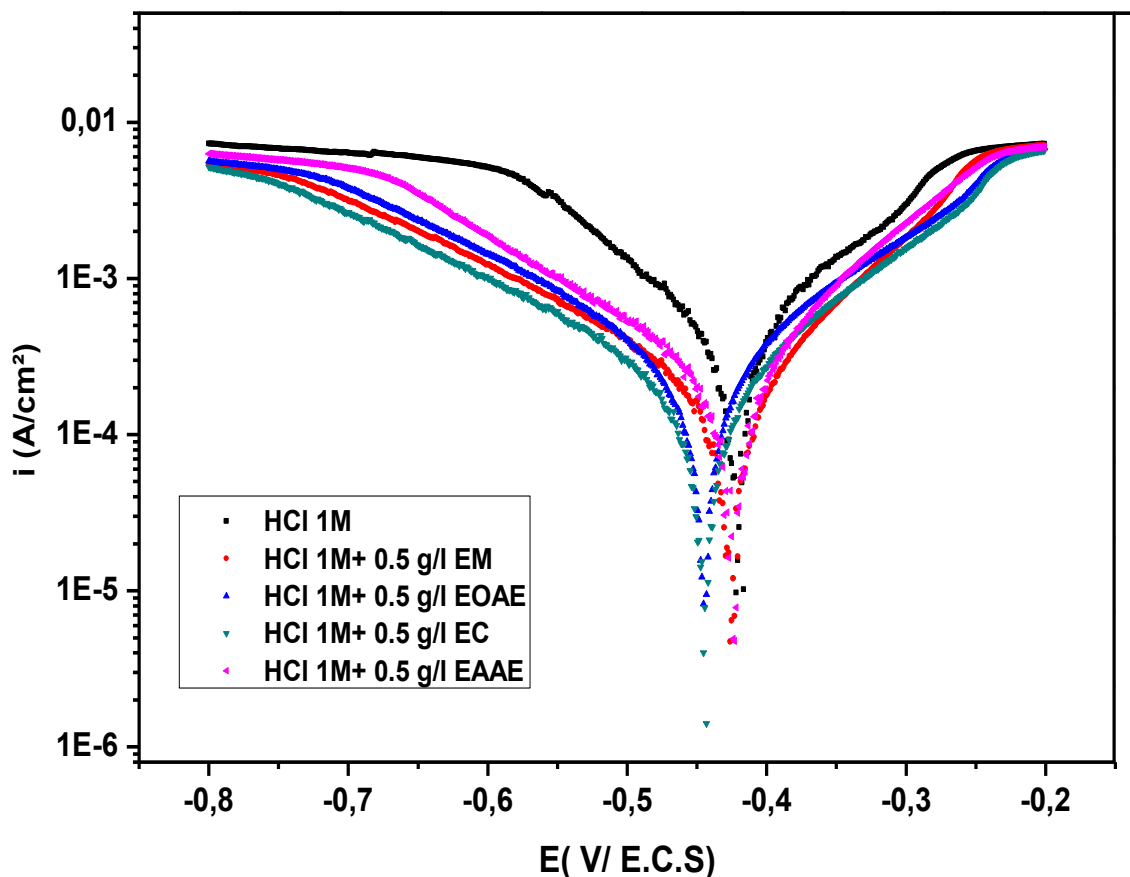
Extraits	W(mg/cm <sup>2</sup> .h)	E <sub>g</sub>
1 M HCl (Blank)	0,1548	
1 M HCl + 0,5 g/l EM	0,0299	80,65
1 M HCl + 0,5 g/l EC	0,0475	69,32
1 M HCl + 0,5 g/l EOAE	0,0747	51,74
1 M HCl + 0,5 g/l EAAE	0,0675	56,39

L'analyse des données du tableau III.13 révèle que l'addition des quatre extraits de *Ruta Chalepensis* diminue la perte en masse de l'acier API 5L X52 en milieu acide. L'efficacité inhibitrice atteint son maximum de 80,65 % pour l'extrait Méthanolique. Nous pouvons classer l'efficacité inhibitrice des différents extraits comme suit : EM > EC > EAAE > EOAE.

### III.7.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation ont été tracées depuis les potentiels cathodiques vers les potentiels anodiques et ceci après 30 minute de stabilisation du potentiel d'équilibre. Pour cela, nous avons utilisé la technique de polarisation linéaire.

Les courbes de polarisation linéaire de l'acier API 5L X52 en milieu HCl (1M) à 298 °K en absence et en présence des extraits de *Ruta Chalepensis* sont représentées dans la figure III.21. Les différents paramètres électrochimiques obtenus à partir de ces courbes, tels que les valeurs de densité de courant ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et l'efficacité d'inhibition (EI %) sont donnés dans le tableau III.14.



**Figure III.21** : Courbe de polarisation de l'acier API 5L X52 dans HCl 1M avec addition de 0,5g/L des extraits EM, EC, EOAE et EAAE de *Ruta chalepensis* à 298 K.

En général, les réactions anodique et cathodique d'un acier dans une solution acide aérée sont caractérisées par l'oxydation de l'acier et par la réduction de l'hydrogène dissous dans le milieu. Une première analyse de ces courbes, montre une faible différence entre les potentiels de corrosion avec et sans inhibiteur. La variation du potentiel ne dépasse pas les 50 mV, ce qui confirme le caractère mixte de l'inhibiteur conformément aux travaux de Ferreira et Li (Ferreira et al, 2004) et (Li et al, 2008).

Donc nos extraits, réduisent à la fois la dissolution anodique de l'acier (décrite par la réaction) ( $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ) et retarde l'évolution de la décharge cathodique des protons  $H^+$  ( $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ ). On constate que les différents échantillons polarisés se comportent presque de la même façon depuis le domaine cathodique. Le phénomène d'inhibition observé est, généralement, décrit comme étant dû à la formation d'une couche d'inhibiteur adsorbée à la surface de l'électrode. Une diminution importante des deux courants partiels anodique et cathodique est observée. Néanmoins, la diminution du courant de corrosion n'est pas proportionnelle à la nature de l'extrait introduit en inhibiteur.

**Tableau III.14 :** Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de l'acier en milieu HCl (1M) avec et sans addition des différents extraits obtenu par courbe de polarisation à une température de 298 K.

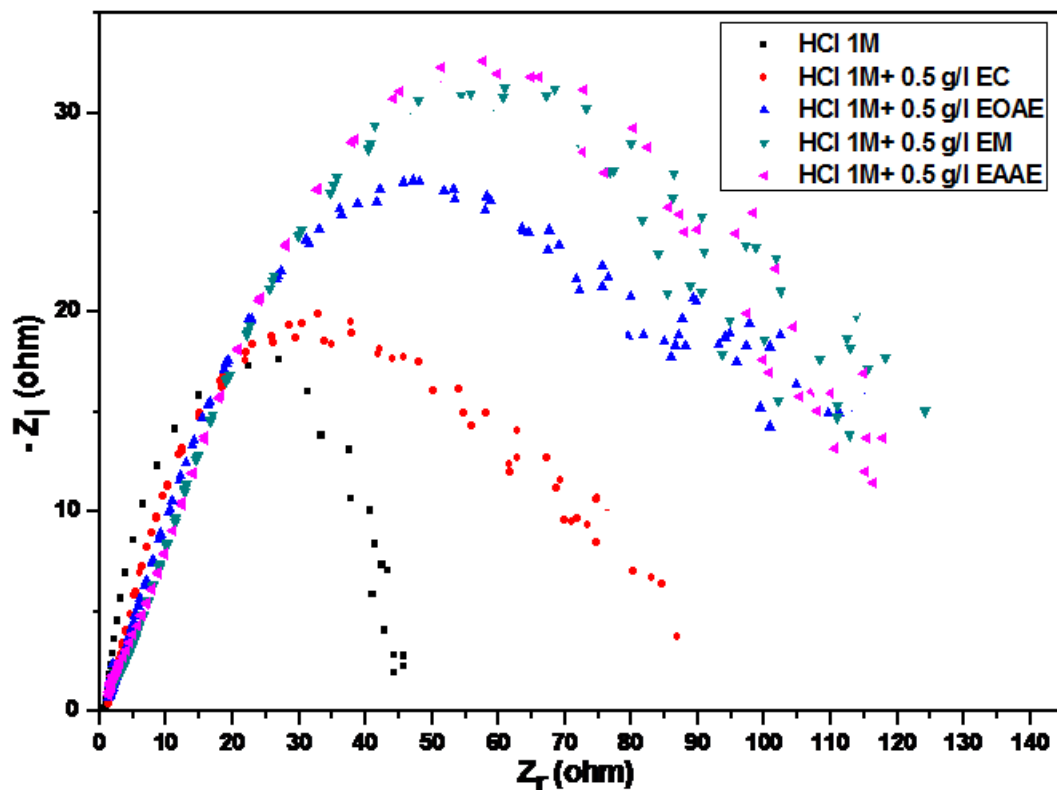
	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$EI_{\text{pol}}$ (%)
1 M HCl (Blank)	421	346,7	
1 M HCl + 0,5 g/l EM	426	142,9	74,13
1 M HCl + 0,5 g/l EC	445	113,2	67,35
1 M HCl + 0,5 g/l EOAE	444	155,8	55,06
1 M HCl + 0,5 g/l EAAE	426	89,7	58,78

L'efficacité inhibitrice des 04 extraits varie entre 55,06 % et 74,13 %. Elle atteint des valeurs maximales pour l'Extrait Méthanolique (EM) à 0,5 g/l en milieu acide de l'ordre de 74,1275 %.

L'accord entre les résultats obtenus par les méthodes gravimétrique et électrochimique est satisfaisant.

### III.7.3. Courbes de spectrométrie d'impédance

La figure III.22 représente respectivement les diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence des extraits flavonoïdes issus de la plante *Ruta Chalpensis*. Ces diagrammes sont obtenus après 30 min d'immersion en circuit ouvert. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour les différents extraits de flavonoïdes pour la corrosion de l'acier dans HCl 1 M, obtenus par la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique sont réunies dans le tableau III.15. Les valeurs de l'efficacité, déterminées par mesures d'impédance, sont comparées à celles issues des mesures gravimétriques et des polarisations linéaires.



**Figure III.22 :** Diagrammes d'impédance de Nyquist enregistrés sur l'acier dans HCl 1M avec addition de 0,5g/L des extraits EM, EC, EOAE et EAAE de *Ruta chalepensis* à 298 °K.

En présence des extraits flavonoïdes, les diagrammes de Nyquist décrivent une boucle capacitive déphasée par rapport à l'axe des réels. Ce déphasage est dû aux produits de corrosion formés en surface du métal où à son oxydation. L'inhomogénéité de surface sera confirmée ultérieurement par MEB et MO-3D. La limite à basses fréquences (diamètre de

demi-cercle), et à hautes fréquences de ce diagramme, permettent respectivement de calculer la valeur de la résistance de transfert de charge, et la résistance de l'électrolyte.

Dans le milieu d'étude choisi HCl (1M), la résistance de l'électrolyte est élevée (la présence des ions chlorures et des ions hydroniums) par rapport aux valeurs de la résistance de l'électrolyte en présence des extraits. Malgré la faible teneur des extraits ajoutés, leurs qualités polaires peuvent contribuer à faciliter leur déplacement.

La taille des boucles, avec ajout des extraits, est deux à trois fois plus importante par rapport à la taille de la boucle en absence des extraits. Les valeurs des résistances de polarisation, déterminées à partir des limites à basses fréquences sur ces diagrammes, confirment le pouvoir protecteur satisfaisant de tous les extraits spécifiquement l'Extrait Méthanolique. Ces résultats indiquent que l'Extrait Méthanolique inhibe le processus de la corrosion de l'acier par un mécanisme d'adsorption.

La valeur de capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) correspond à la fréquence à laquelle le composant imaginaire de l'impédance est maximale ( $-Z_{max}$ ). L'évolution de  $C_{dl}$  peut être attribuée principalement soit à une diminution de l'épaisseur du film où à une augmentation de la constante diélectrique locale conformément à l'hypothèse de Helmholtz :

$$C_{dl} = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d} \dots\dots\dots (III.1)$$

Avec :

- $\varepsilon$  : constante diélectrique relative du film,
- $\varepsilon_0$  : permittivité du vide ( $8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$ ),
- $A_0$  : surface active,
- $d$  : épaisseur du film.

Les évolutions des paramètres  $C_{dl}$  et  $R_t$  pour 0,5 g/L en extraits flavonoïdes sont décrites sur les diagrammes de Nyquist et reportés sur le tableau III.6. Les analyses de ces évolutions respectives permettent de confirmer que l'efficacité de l'inhibiteur est liée à l'épaisseur du film adsorbé en surface.

L'efficacité inhibitrice des extraits flavonoïdes dans 1M HCl, calculée à partir des mesures par SIE, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charges  $R_t$  et



atteint la valeur de 67,11 % dans le cas de l'EM. Cette valeur est du même ordre que celle déterminée par gravimétrie et par polarisation linéaire.

**Tableau III.15 :** paramètres d'impédance et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de 0.5 g/l des différents extraits.

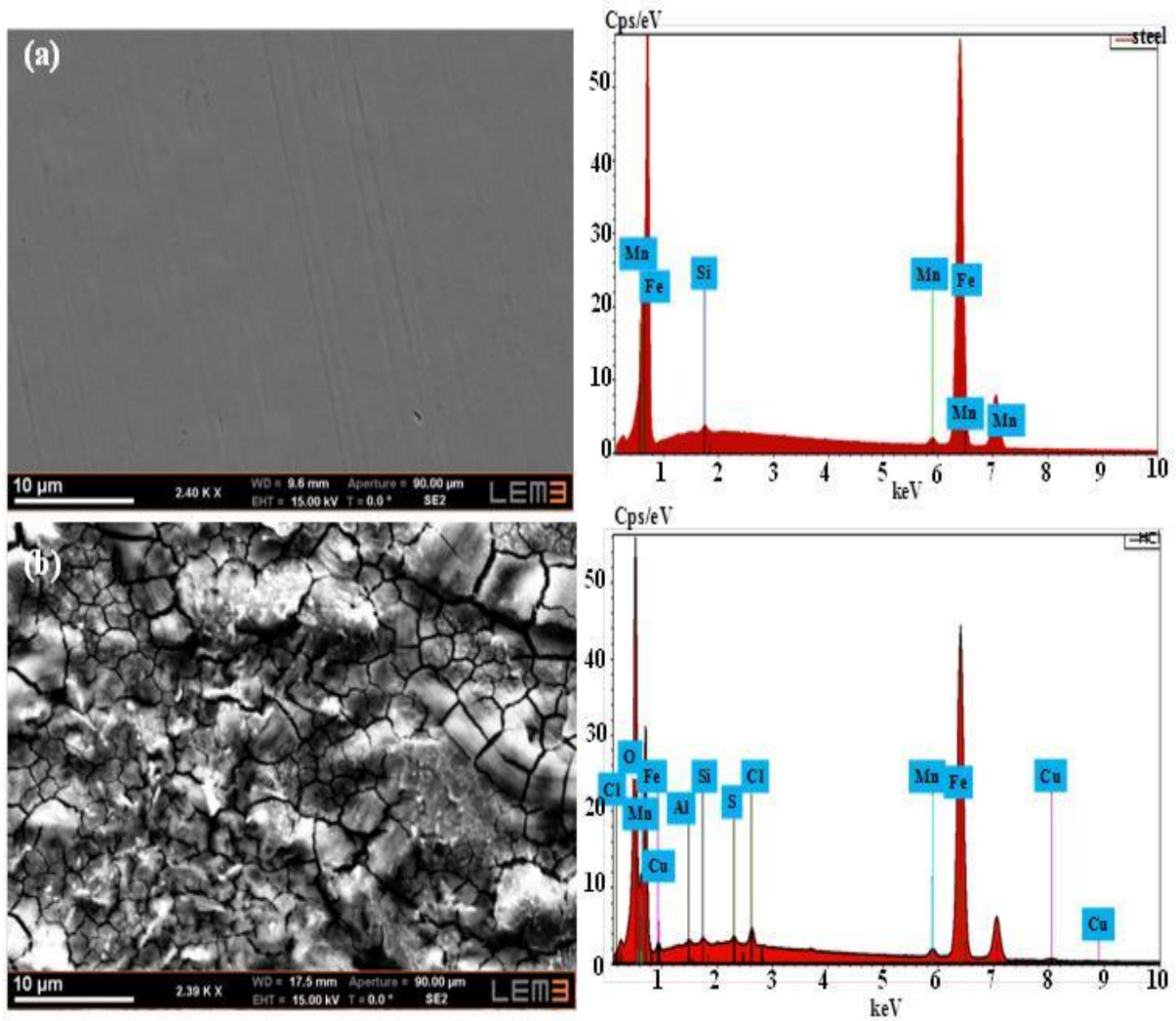
Extraits	$R_e$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_t$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$F_{max}$ (Hz)	$C_{dl}$ (μF.cm <sup>2</sup> )	$E_{Rt}$ (%)
HCl 1M	0.84	45,16	6,87	513,25	-
HCl 1M+0,5g/l EM	0.58	137,31	12,07	96,05	67,11
HCl 1M+0,5g/l EC	0.68	132,25	5,18	232,35	65,85
HCl 1M+0,5g/l EOAC	0.76	86,33	9,10	202,52	47,69
HCl 1M+0,5g/l EAAE	0.70	127,47	6,87	181,83	64,57

### III.8. OBSERVATION ET ANALYSE DE SURFACES

Afin de valider les résultats issus des études électrochimiques stationnaires et non stationnaires, qui révèlent l'efficacité des extraits flavonoïdes (spécifiquement l'EM) à inhiber la corrosion de l'acier API 5L X52 en milieu acide, des techniques de caractérisation de surfaces (MEB et MO-3D) et de composition (EDS) ont été mises en œuvre. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons, immergées pendant 24 heures dans la solution acide (HCl 1M) en présence et en absence de 0,5g/L d'extraits de flavonoïdes.

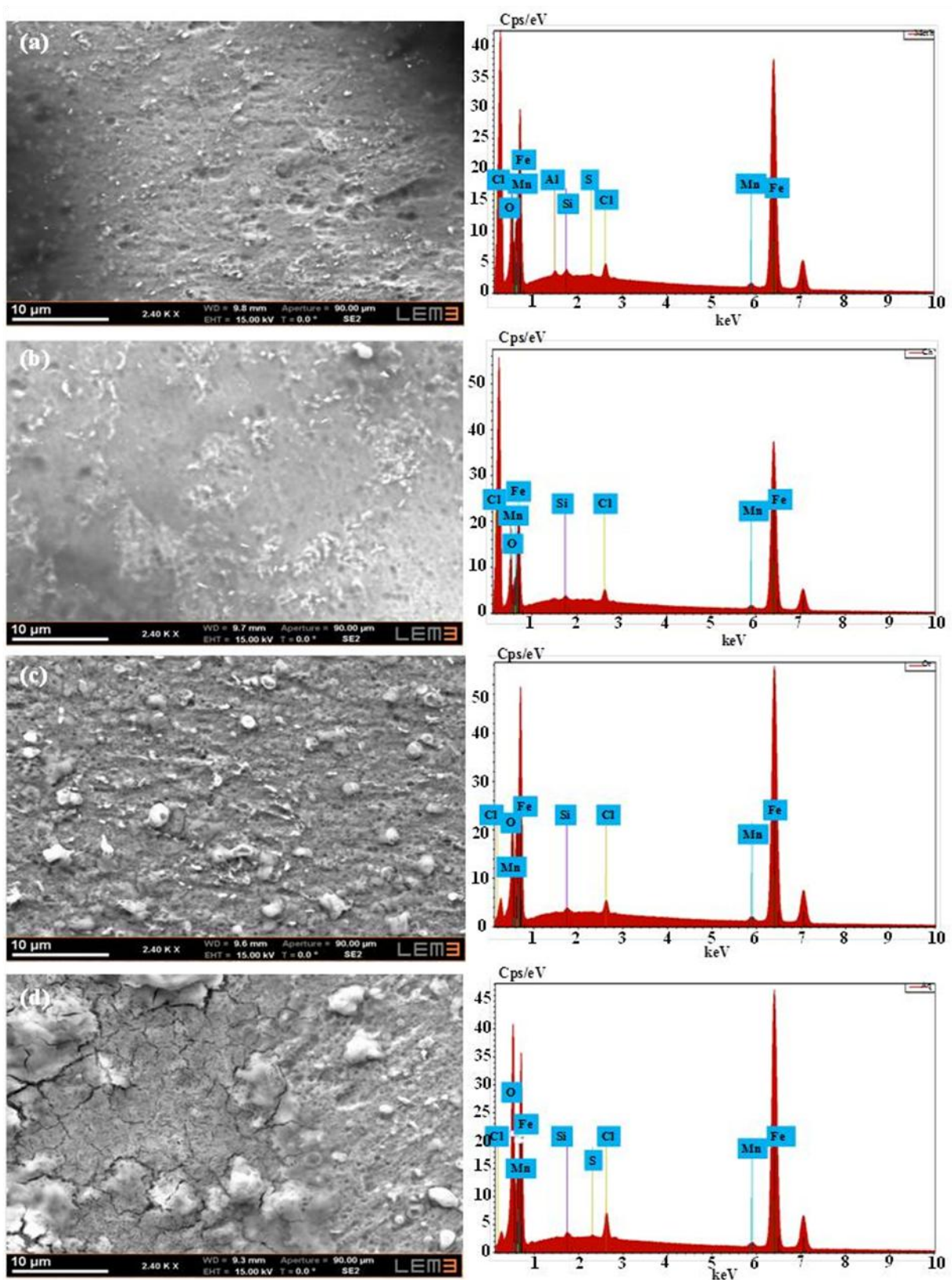
#### III.8.1. Observation et analyse de surfaces par Microscope Electronique à Balayage MEB

Les observations au MEB ont porté sur des échantillons d'acier avant et après immersion pendant 24h à 298 K dans HCl 1M sans (figure III.23) et avec addition de 0,5g/L des extraits EM, EC, EOAE et EAAE de *Ruta Chalepensis* (figure III.24). Les rayures résultant du polissage mécanique de la surface sont présents dans ces figures.



**Figure III.23 :** Micrographies (MEB) et spectres EDX de la surface de l'acier API 5L X52 après 24h d'immersion à 298(a) après polissage (b) dans HCl 1M.

En comparant les images de la figure III.23, avant et après immersion dans du HCl, nous constatons que la surface de l'acier après attaque acide est poreuse irrégulière et fortement endommagée avec la présence d'amas noir et de quelques piqûres. Nous pouvons conclure que dans ce cas, l'acier a subi une attaque corrosive quasi-uniforme justifiée par la présence des produits de corrosion. Cette observation est, aussi, confirmée par l'apparition d'un pic d'oxygène au niveau des spectres EDX.



**Figure III.24 :** Micrographies MEB et spectres EDX de la surface de l'acier API 5L X52, après 24 h d'immersion à 298°K dans HCl + 0,5 g/L d'extrait (a) EM, (b) EC, (c) EOAE et (d) EAAE.

Les figures III.24.a, III.24.b, III.24.c et III.24.d montrent une surface plus ou moins lisse en présence de 0,5 g/L des extraits EM, EC, EOAE et EAAE respectivement dans la solution HCl 1M. L'absence des produits de corrosion est observée pour les EM et EC. Ceci confirme que l'inhibition de la corrosion de l'acier est due à la formation d'un film adhérent et stable à la surface du métal, lui conférant une protection contre l'agressivité de l'acide. Les images obtenues par MEB confirment les résultats obtenus à partir des techniques électrochimiques.

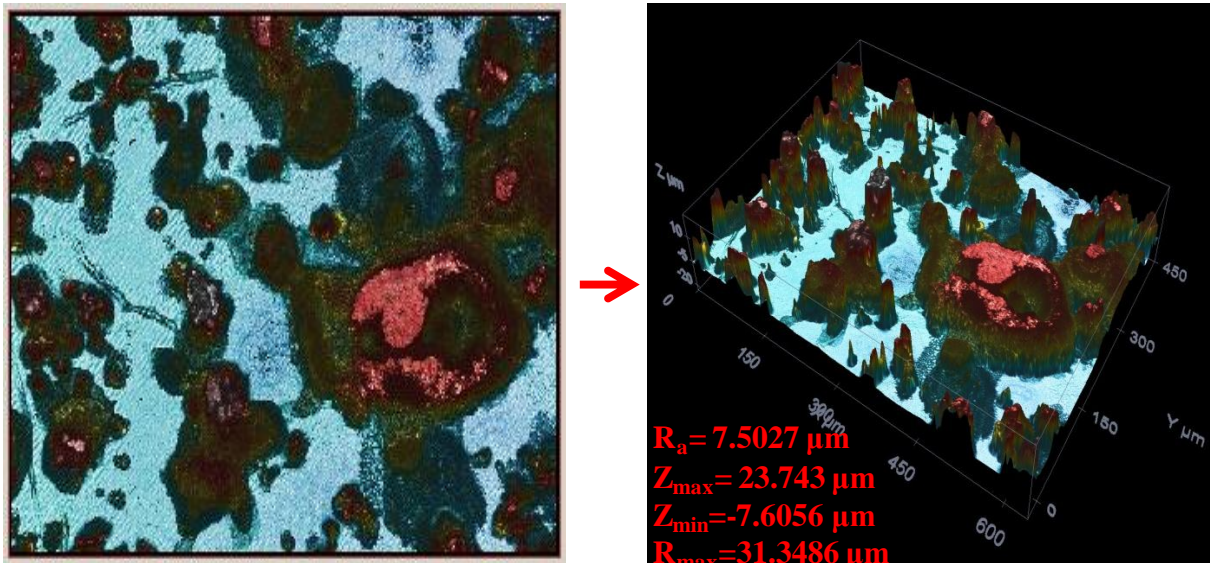
Les spectres EDX pour les EC et EM ont montré que les couches formées à la surface de l'acier sont, principalement, constituées de Fe, C et O avec une augmentation du pourcentage atomique du C et une diminution du pourcentage atomique de Fe et O. La réduction simultanée de l'intensité du pic d'oxygène et du fer est indicatrice de la réduction du taux de corrosion de l'acier en présence des extraits flavonoïdes. L'augmentation de l'intensité du pic carbone en présence des extraits constitue un témoin de la présence des composants majeurs de l'inhibiteur riche en carbone.

Les spectres EDX des extraits EM et EAAE présentent un pic de soufre (figure III.24.a et III.24.d). Les compositions chimiques des extraits, décelées par CG-MS ne contiennent pas de soufre, alors, qu'il présent dans le matériau. La présence des EC et EOAE réduisent la dissolution sélective du soufre, d'où l'absence du pic du soufre pour ces extraits.

En conclusion, les observations par MEB couplée à l'analyse EDX, confirment l'efficacité d'inhibition dans un milieu acide par les extraits flavonoïdes, spécifiquement, l'Extrait Chloroformique EC et Méthanolique EM.

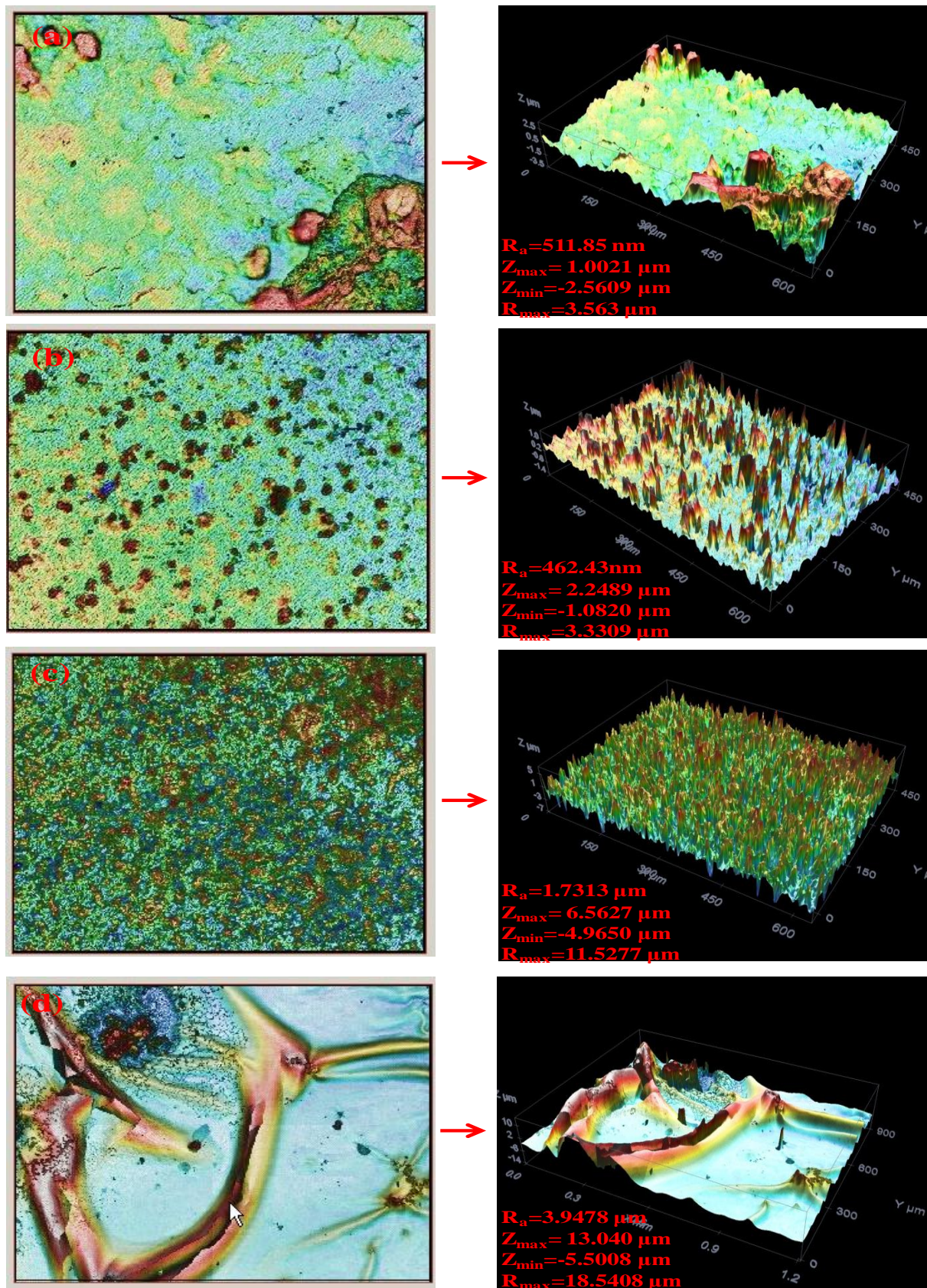
### III.8.2. Observation et analyse des surfaces par Microscope Optique-3D

Les images à deux dimensions (2D) et à trois dimensions (3D) par Microscopie Optique de la surface de l'acier après 24h d'immersion à 298°K en présence et en absence de 0,5 g/l de divers extraits dans HCl 1M sont représentées sur les figures III.25 et III.26. Cette analyse permet d'évaluer la rugosité de la surface qui est un critère indispensable pour l'étude de l'homogénéité de la surface. La rugosité moyenne mesurée,  $R_a$ , est la déviation moyenne de tous les points du profil de rugosité d'une ligne moyenne sur toute la longueur de l'évaluation.



**Figure III.25:** Observations optiques bidimensionnelles et tridimensionnelles de la surface de l'acier après 24h d'immersion dans HCl 1M à 298 K.

La figure III.25 présente des irrégularités de surface de l'acier en absence d'inhibiteur dans l'acide chlorhydrique. La distribution des piqûres de corrosion est inhomogène et leur profondeur est maximale. La rugosité moyenne de la surface corrodée est assez élevée et atteint  $7,50 \mu\text{m}$ . Sur les images de la figure III.25, nous détectons une forme de corrosion localisée en raison de l'attaque acide.



**Figure III.26 :** Observations optiques bidimensionnelles et tridimensionnelles de la surface de l'acier API 5L X52, après 24 h d'immersion à 298°K dans HCl + 0,5 g/L d'extrait (a) EM, (b) EC, (c) EOAE et (d) EAAE.

En présence des extraits flavonoïdes, l'attaque acide est inhibée. La distribution des piqûres est plus homogène, supportant le développement d'une corrosion généralisée moins néfaste que la corrosion localisée. La rugosité moyenne de la surface diffère d'un extrait à un autre, elle atteint respectivement 511,85 nm, 462,43 nm, 1,7313  $\mu\text{m}$  et 3,9478  $\mu\text{m}$  en présence de 0,5g/L d'Extraits Méthanolique (EM), Extrait Chloroformique (EC), Extrait Organique d'Acétate d'Ethyle (EOAE) et l'Extrait Aqueux d'Acétate d'Ethyle (EAAE). Nous remarquons, que les extraits flavonoïdes améliorent nettement la rugosité de la surface (rugosité sans inhibiteur 7,5027 $\mu\text{m}$ ). Donc, les extraits flavonoïdes peuvent être considérés comme des inhibiteurs de corrosion. Le pouvoir protecteur de ces extraits est plus important pour les Extraits Méthanoliques et les Extraits Chloroformiques. Ces résultats sont en concordance avec les mesures électrochimiques.

### III.9. CONCLUSION

Ce travail avait pour but de vérifier l'efficacité inhibitrice des extraits de flavonoïdes sur l'acier API 5L X52 dans un milieu HCl 1M. Quatre extraits ont été étudiés, la confrontation des résultats expérimentaux a été obtenue par la perte de poids et par les mesures électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). Des analyses de surface ont également été réalisées par l'intermédiaire de la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Microscopie Optique-3D et ont permis d'identifier les principaux phénomènes régissant le processus réactionnel à l'interface électrode/électrolyte.

A Partir de cette étude, nous avons dégagé les points suivants :

- A partir des tests préliminaires nous avons prouvé que l'efficacité inhibitrice de l'extrait *Ruta Chalepensis* croît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et diminue légèrement avec l'augmentation de la température. Elle atteint la valeur de 93,52 % à la concentration de 3 g/L.
- L'adsorption de l'extrait RC à la surface de l'acier en milieu HCl (1M) obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin.
- Les résultats prometteurs obtenus durant les tests préliminaires, appuient notre choix pour l'extraction d'un inhibiteur vert à partir de la plante RC.
- Le rendement d'extraction est plus important pour les Extraits Méthanoliques (EM) par rapport aux autres extraits.
- La détermination des rendements en flavonoïdes ont montré une bonne rentabilité.

- Les Extraits Méthanolique (EM) et Chloroformique (EC) présentent une activité anti-oxydante très importante par rapport aux Extraits d'Acétate d'Ethyle.
- Les extraits de flavonoïdes de *Ruta chalepensis* sont des anti-oxydants que ce soit en phase aqueuse ou organique. Ce qui montre un intérêt certain de cette molécule dans différentes applications.
- L'addition des extraits de flavonoïdes en particulier l'Extrait Chloroformique et Méthanolique pourraient inhiber simultanément les deux réactions d'oxydation :  $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$  et  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + 1e^-$ , et par conséquent démontrent une potentielle capacité à inhiber la formation de rouille ( $Fe_2O_3.nH_2O$ ).
- L'ajout de ces extraits réduit la dissolution anodique et retarde la réaction de dégagement d'hydrogène. Les molécules existant dans ces extraits agissent comme un inhibiteur de corrosion mixte.
- L'étude nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une bonne efficacité inhibitrice des quatre extraits variant entre 47,69 % et 67,11 %. L'efficacité d'inhibition de ces extraits est classée dans l'ordre suivant: EM > EC > EAAE > EOAE.
- Les diagrammes d'impédance ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour tous les extraits étudiés. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges à l'interface métal/électrolyte. L'amplitude des diagrammes est affectée par la variation des composés présents dans chaque extrait.
- La détermination de la composition chimique des extraits a été mise en évidence par les techniques chromatographique et IR-TF. Les extraits sont constitués de groupements polyphénoliques, amines, acides carboxyliques, alcools et cétones.
- La caractérisation de la surface de l'acier par Microscopie Electronique à Balayage et par Microscopie Optique-3D ont permis de montrer que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une couche adhérente, stable et insoluble limitant ainsi l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier API 5L X52 et réduisant ainsi la rugosité de la surface.
- L'EM présente le meilleur pouvoir protecteur vis-à-vis de la corrosion en milieu acide, d'où notre choix pour compléter cette étude.

Donc, le chapitre IV sera consacré à l'étude du comportement électrochimique de l'Extrait Méthanolique sur l'acier API 5L X52 à différentes concentrations et à différentes températures.



Chapitre IV  
Etude De  
L'inhibition De La  
Corrosion De L'acier  
Par L'extrait  
Méthanolique En  
Milieu HCl 1M

## **IV.1. INTRODUCTION**

Ce chapitre est consacré à l'étude électrochimique de l'efficacité de l'Extrait Méthanolique issu de la plante *Ruta Chalepensis* contre la corrosion de l'acier API 5L X52 en milieu acide chlorhydrique de 1M. Cet extrait a été retenu suite à divers critères succinctement décrits dans le chapitre III.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons une étude de l'efficacité inhibitrice de l'Extrait Méthanolique par trois techniques à savoir : la technique gravimétrique, l'impédance électrochimique et la polarisation linéaire. Les tests ont été réalisés à des concentrations différentes d'EM et à différentes températures. L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice nous a permis de tirer plusieurs informations sur : le mécanisme d'inhibition, l'énergie d'activation en présence d'EM et les données thermodynamiques d'adsorption ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ).

## **IV.2. METHODE GRAVIMETRIQUE**

Les mesures de la perte de poids sont, souvent, prises comme une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrochimique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les expériences sont conduites dans des solutions non désaérées de HCl contenant différentes concentrations en inhibiteur, pour un temps d'exposition égale à 24 heures dans le domaine de température (308 - 338K) à l'aide d'un bain thermostaté.

Les valeurs des vitesses de dissolution de l'acier, en absence et en présence de l'inhibiteur et de l'efficacité inhibitrice donnée par la relation (II.6) à différentes concentrations et à différentes températures sont regroupées dans le tableau IV.1.

L'addition de l'Extrait Méthanolique en milieu corrosif s'accompagne d'une diminution de la vitesse de la corrosion. Cette diminution est d'autant plus remarquable que la concentration en inhibiteur est élevée. En effet,  $E_g\%$  de EM étudié augmente avec l'accroissement de la concentration en milieu acide. Cette variation de la vitesse de corrosion de l'acier avec la concentration d'inhibiteur et la température est illustrée sur la figure IV.1

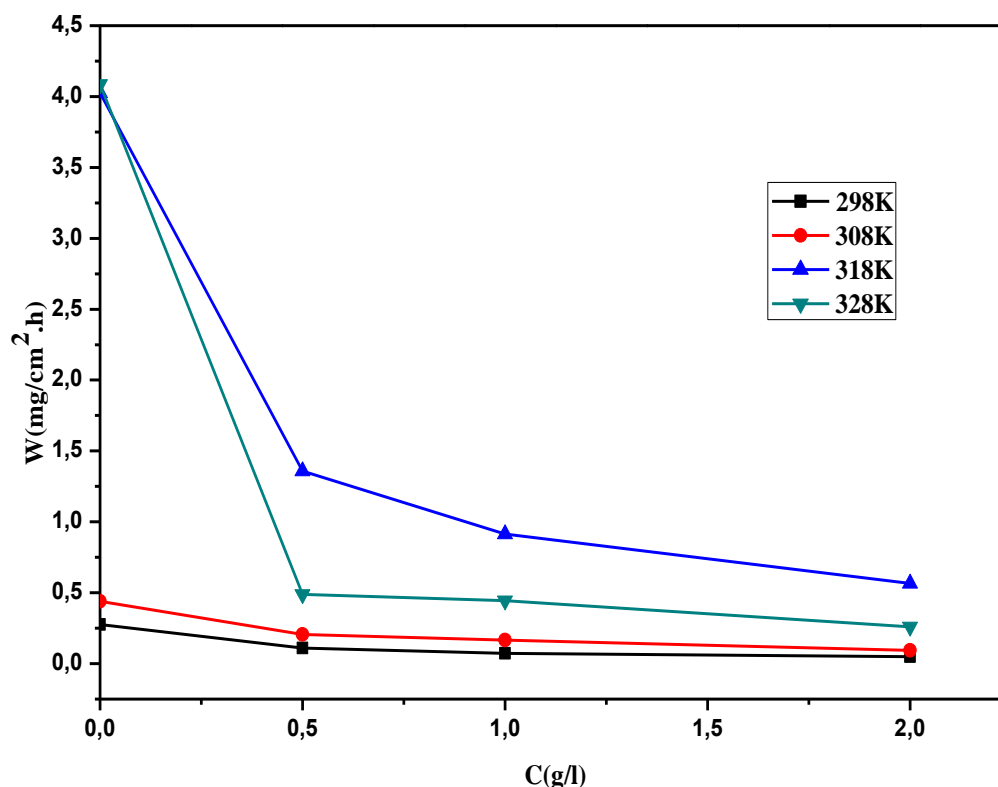
**Tableau IV.1 :** La vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition en absence et en présence d'Extrait Méthanolique à différentes concentrations et à différentes températures.

Temperature (K)	Concentration (g/L)	W(mg/cm <sup>2</sup> .h)	Eg %
298	0	0,2754	-
	0,5	0,1104	59,91
	1	0,072	73,86
	2	0,0499	81,88
308	0	0,4392	-
	0,5	0,2058	53,14
	1	0,1667	62,05
	2	0,0943	78,53
318	0	4,0264	-
	0,5	1,3587	66,26
	1	0,9143	77,29
	2	0,5647	85,98
328	0	4,0873	-
	0,5	0,4893	88,03
	1	0,4437	89,14
	2	0,2598	93,64

D'après les résultats illustrés dans le tableau IV.1 et l'examen de figure IV.1 nous constatons que :

- L'extrait possède de bonne propriété inhibitrice contre la corrosion de l'acier API 5L X52 en milieu HCl 1 M.
- L'augmentation de la concentration de l'EM conduit à la diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est probablement due à l'adsorption des composés à la surface métallique qui freinera la réaction de réduction de l'acide chlorhydrique.
- Nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, qui atteint un maximum d'inhibition de l'ordre de 93,64 % en présence d'une concentration de 2 g/l de l'EM à une température égale 328K.
- L'analyse des résultats de ce tableau, permet d'observer une augmentation des vitesses de corrosion avec l'élévation de la température jusqu'à une température de 328K, puis

une chute de vitesse est observée quelque soit la concentration d'inhibiteur étudiée. Ce constat prouve que l'EM est efficace à haute température et suggère une possible adsorption chimique des molécules inhibitrices à la surface du métal conformément aux travaux de (Hoar, 1953) et (Talati, 1983), qui attribuent l'augmentation de l'efficacité inhibitrice aux hautes températures à la vitesse de diffusion élevée de la molécule de l'inhibiteur et par conséquent l'augmentation de l'aire de la surface du métal recouverte.



**Figure IV.1:** Variation de la perte de poids (W) en absence et en présence d'Extrait Méthanolique à différentes concentrations et à différentes températures en milieu acide.

### IV.3. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE L'EFFET DE L'EXTRAIT METHANOLIQUE SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER API 5L X52

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice par perte de poids ne permet pas d'accéder aux mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Alors que, les techniques électrochimiques (stationnaire et non-stationnaire) permettent de donner une étude plus au moins complète des phénomènes de corrosion. Les méthodes stationnaires (polarisation linéaire) nous renseignent sur la cinétique régissant le processus électrochimique, alors que, les méthodes non stationnaires (Spectroscopie Impédance Electrochimique, SIE), nous informent en plus sur les

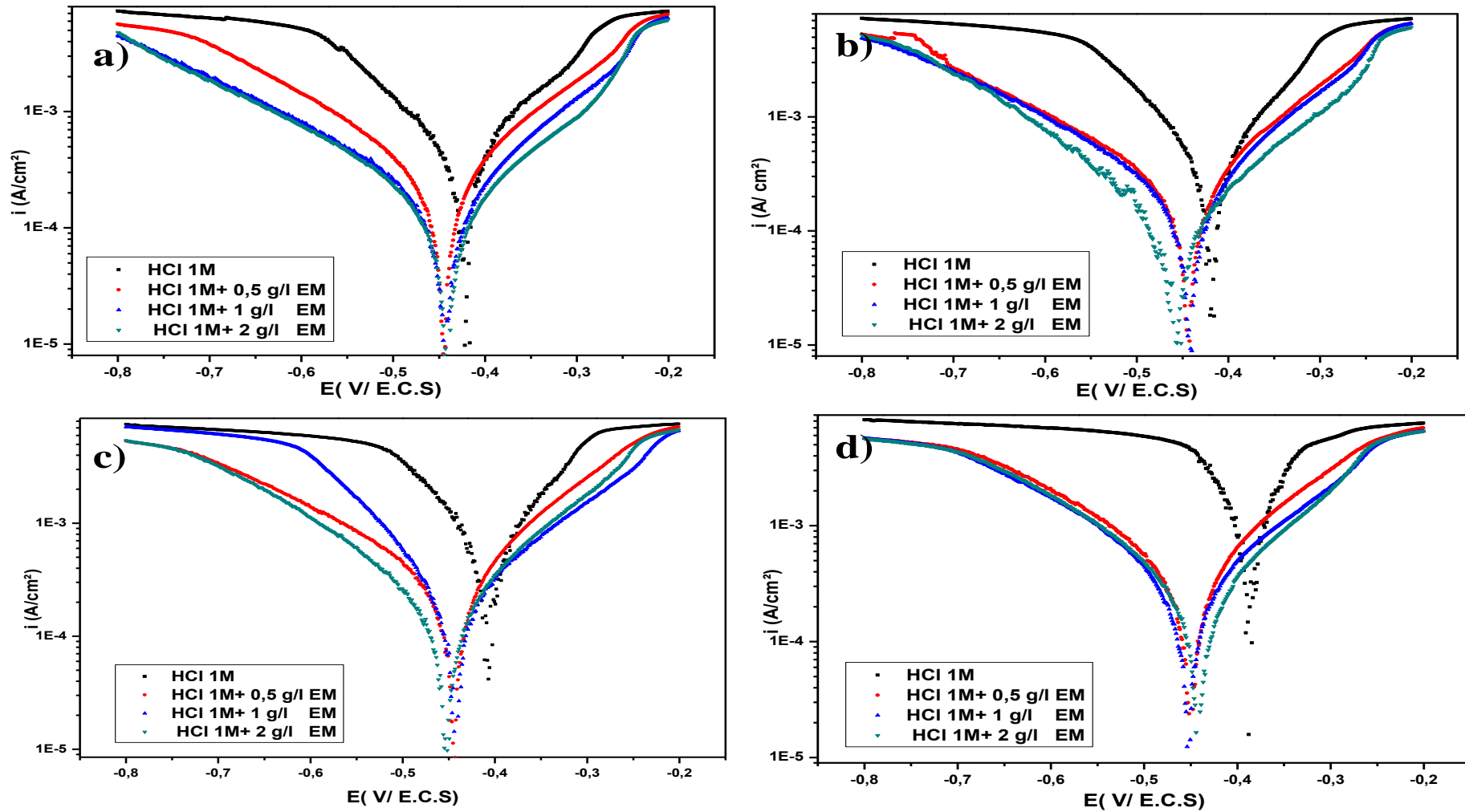
étapes élémentaires intervenant dans le processus global qui se déroule à l'interface métal-solution.

### IV.3.1. Courbes de polarisation linéaire

Les courbes de polarisation de l'acier API 5L X52 dans HCl (1M), en absence et en présence des différentes concentrations de l'Extrait Méthanolique, à différentes températures sont reportées sur la figure IV.2. Celles-ci ont été obtenues en mode potentiodynamique, après 30 min d'immersion pour une vitesse de balayage de 1 mV/s. Le tableau IV.2 rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes, tels que les valeurs de densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes cathodiques et anodiques de Tafel ( $\beta_c$  et  $\beta_a$ ) ainsi que l'efficacité inhibitrice de la corrosion obtenue à partir des formules citées dans le chapitre II (II.2).

**Tableau IV.2 :** Les paramètres électrochimiques de l'acier API 5L X52 dans la solution HCl 1M en absence et en présence de l'EM à différentes températures et à différentes concentrations.

Temperature (K)	Concentration EM (g/L)	-E <sub>corr</sub> (mV/E.C.S)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	EI <sub>pol</sub> (%)
298	0	421	346,7	-
	0,5	451	89,69	74,13
	1	448	81,9	76,40
	2	444	73,9	78,70
308	0	418	221	-
	0,5	445	85,9	61,13
	1	442	88,27	60,06
	2	461	56,77	74,31
318	0	408	444,5	-
	0,5	447	133,5	69,97
	1	446	112,3	74,74
	2	452	83,28	81,26
328	0	387	1200	-
	0,5	451	175,5	85,38
	1	452	115,6	90,37
	2	442	102,3	91,48



**Figure IV.2 :** Courbes de polarisation de l'acier API 5L X52 en milieu HCl avec et sans addition d'Extrait Méthanolique « Ruta Chalepensis » à différentes concentrations et à différentes températures : a) 298K, b) 308K, c) 318K et d) 328K.

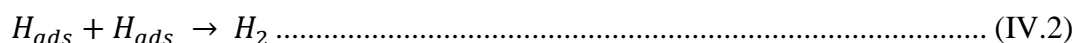
L'analyse du tableau IV.2 et des courbes de polarisation (figure. IV.2) précédemment obtenues nous permet de constater que:

- Les courbes de polarisation potentiodynamique à différentes concentrations de l'Extrait Méthanolique sont constituées de deux parties : l'une anodique qui correspond à la cinétique de dissolution de l'acier, et la deuxième cathodique qui correspond à la réduction du cation hydrogène. Ces courbes ont presque la même allure avec un léger décalage vers le côté cathodique provoqué par l'ajout de l'EM. Comme ce déphasage entre les courbes avec et sans inhibiteur n'excède pas les 85 mV (Touhami, 2000) (El Achouri, 2001), l'EM possède un caractère mixte avec une prédominance cathodique. Ces observations confirment que l'EM réduit la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons  $H^+$ .
- Dans le domaine cathodique, l'ajout des Extraits Méthanoliques en milieu se traduit par une légère modification des pentes de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ), montrant que la réaction de réduction des protons  $H^+$  à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition des inhibiteurs et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure (Hassan, 2007) (Solmaz, 2008) (Da Silva, 2010) (Xu, 2008). L'inhibiteur semble s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage des sites actifs (Hassan, 2007). L'auteur suggère (Benyaich, 1988) que cette réaction nécessite deux étapes successives.

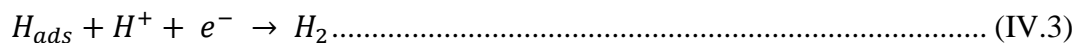
La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer):



L'opinion diffère sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:



soit électrochimique:



- Dans le domaine anodique, l'addition de cet inhibiteur dans HCl (1M) se traduit par une diminution des courants de corrosion.
- De manière générale, quelle que soit la température et les concentrations de l'EM ajoutées, un déplacement du potentiel vers les valeurs moins nobles et une diminution importante de la densité du courant de corrosion sont observés.
- Avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur, les densités de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) diminuent entraînant une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Cela

signifie que la surface active de l'électrode de travail se réduit probablement par la formation d'un film protecteur (Yurt et al, 2006).

- Les densités de courant décroît avec l'accroissement de la température de 298 à 328K. (Singh et al, 1981) considèrent qu'avec l'augmentation de la température, certains changements chimiques apparaissent dans la molécule de l'inhibiteur et provoquent une augmentation dans les densités électroniques au niveau des centres d'adsorption de la molécule d'où une amélioration dans l'efficacité de l'inhibiteur.
- Les valeurs de  $R_p$  et le pourcentage d'inhibition EI (%) augmentent en fonction de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.
- Les résultats obtenus par polarisation linéaire sont en parfaite concordance avec ceux obtenus par perte de poids.

### **IV.3.2. Méthode d'impédance électrochimique**

La figure IV.3 et le tableau IV.3 représentent respectivement les diagrammes d'impédances dans le plan de Nyquist et les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice  $E_{Rt}$  (%) de l'acier, dans HCl 1M en présence et en absence de l'EM, issue de la SIE à différentes températures. Ces diagrammes sont obtenus après 30 min d'immersion en circuit ouvert.



**Tableau IV.3 :** Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus des diagrammes d'impédance de l'acier API 5L X52 dans HCl 1M avec et sans addition d'EM à différentes concentrations et à différentes températures.

Températures (K)	Concentration (%)	$R_e$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	$R_t$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	$F_{max}$ (Hz)	$C_{dl}$ (μF.cm <sup>2</sup> )	$E_{Rt}$ (%)
298	0	0,46	46,42	6,87	499,07	-
	5	0,72	132,32	9,1	132,18	64,92
	10	0,75	172,29	6,87	134,46	73,06
	20	0,96	193,27	5,18	158,97	75,98
308	0	0,657	38,973	9,1	448,76	-
	5	0,78	83,85	28,12	67,49	53,52
	10	0,7	115,17	21,21	65,15	66,16
	20	1,08	201,54	5,18	152,45	80,66
318	0	0,5	28,5	12,07	462,67	-
	5	0,6	96,37	15,99	103,28	70,43
	10	0,58	109,06	2,22	657,36	73,87
	20	1,13	136,55	12,07	96,57	79,13
328	0	0,54	16,17	37,28	264,02	-
	5	1,21	78.27	37,28	65,12	79,34
	10	1,63	148.08	21,21	78,52	89,08
	20	1,7	172.02	15,99	100,97	90,60

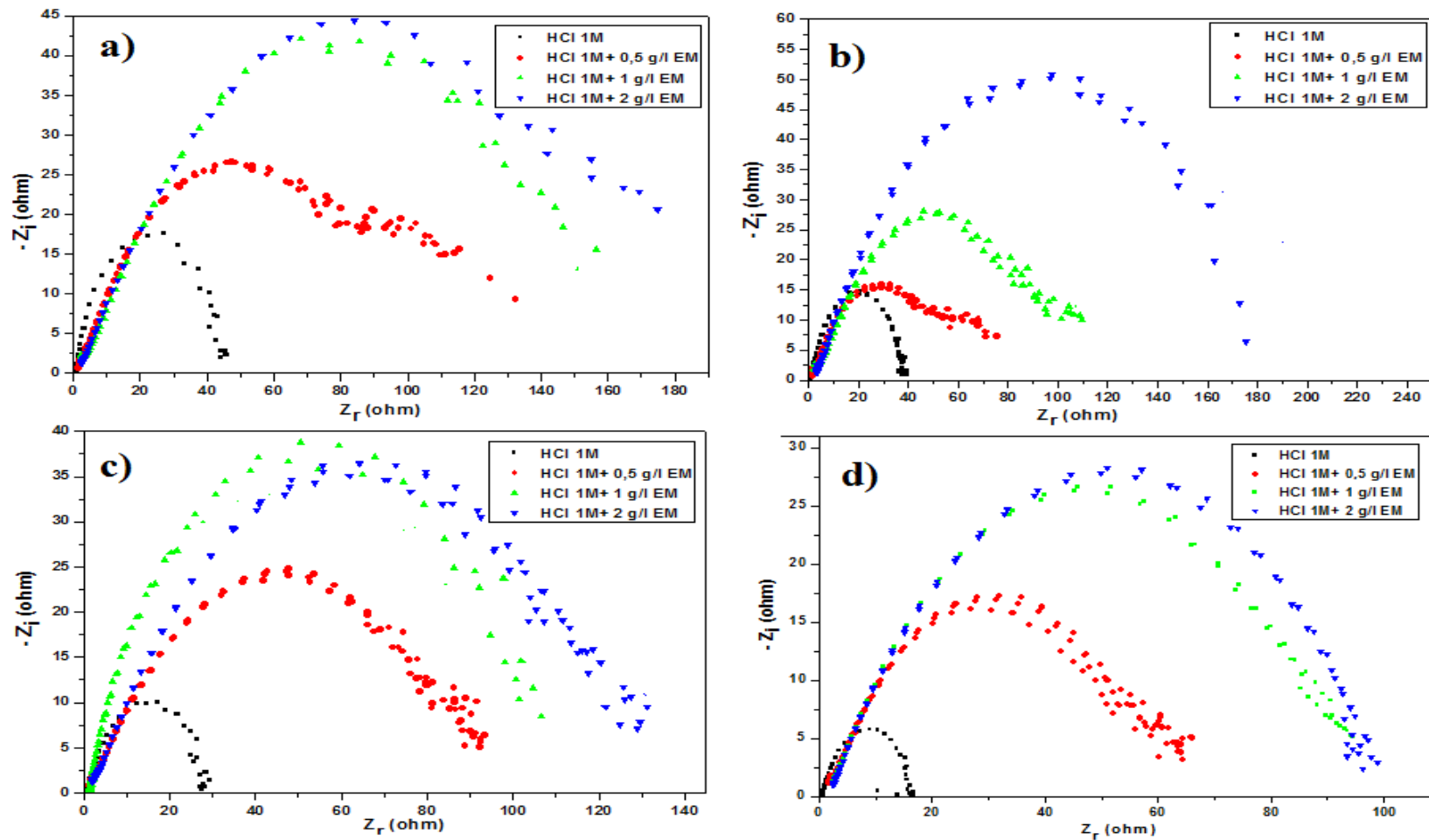
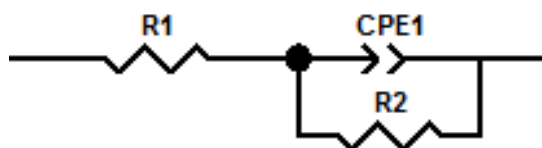


Figure IV.3 : Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'acier API 5L X52 dans HCl 1M avec et sans addition d'Extrait Méthanolique « Ruta Chalepensis » à différentes concentrations et à différentes températures : a) 298°K, b) 308°K, c) 318°K et d) 328°K.

Les résultats issus des diagrammes de Nyquist sont comme suit :

- Les spectres d'impédance obtenus sont constitués d'une seule boucle capacitive et l'ajout des Extraits Méthanoliques n'affecte pas l'allure de ces courbes. Ce qui suggère la similarité du mécanisme de corrosion de l'acier et que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges (Ehteshamzadeh, 2009).
- Les diagrammes de Nyquist décrivent des boucles capacitives déphasées par rapport à l'axe des réels, indiquant l'hétérogénéité des surfaces métalliques (Bentis, 2000).
- Les diamètres des demi-cercles capacitifs augmentent avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur additionné.
- En l'absence d'inhibiteur, La valeur élevée de la capacité peut être attribuée à la présence d'une couche poreuse et conductrice de produits de corrosion formée sur la surface de l'électrode pendant le maintien au potentiel de corrosion.
- Quel que soit la température, nous remarquons que les valeurs de la résistance de l'électrolyte  $R_e$  augmentent en fonction de la concentration de l'EM. Ce qui indique que la conductivité de l'électrolyte est ralentie par l'ajout d'inhibiteur.
- L'augmentation de la concentration en inhibiteur augmente la résistance de transfert de charge  $R_t$  et diminue la valeur de la capacité de double couche ( $C_{dl}$ ). La diminution de la capacité de la double couche  $C_{dl}$  peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice diminuant par conséquent le transfert de charge de la surface métallique vers la solution (Quraishi et al, 2010). En effet, plus l'extrait s'adsorbe sur la surface de l'acier, plus l'épaisseur du film formé à la surface de l'acier augmente et plus la capacité de la double couche diminue.
- L'efficacité inhibitrice évolue de la même façon que la valeur de transfert de charge  $R_t$  et atteint la valeur de 90,60 % pour une concentration de 2g/L à 328 K. Ces évolutions respectives caractérisent d'une part un blocage croissant du transfert de charges à la surface de l'électrode, et d'autre part, une diminution de la surface de contact liée à l'adsorption de l'inhibiteur. D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'EM a une bonne efficacité inhibitrice.
- Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par polarisation linéaire et par perte de poids. Ceci peut être expliqué par le renforcement des propriétés protectrices du film formé à la surface de l'acier.

L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche des schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal/solution. Ainsi, le circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédances est donné dans la figure IV.4 ou l'ensemble est constitué de la résistance d'électrolyte ( $R_e = R_1$ ), d'un élément à phase constante (CPE1) et d'une résistance de transfert de charge ( $R_{ct} = R_2$ ) qui sont en parallèle. En général, un CPE (Qdl) est utilisé dans un modèle au lieu d'un condensateur afin de tenir compte l'hétérogénéité de la surface de l'électrode résultant de la rugosité de surface, les impuretés, les dislocations, les joints de grains, les inhibiteurs d'adsorption et la formation de couches poreuses.



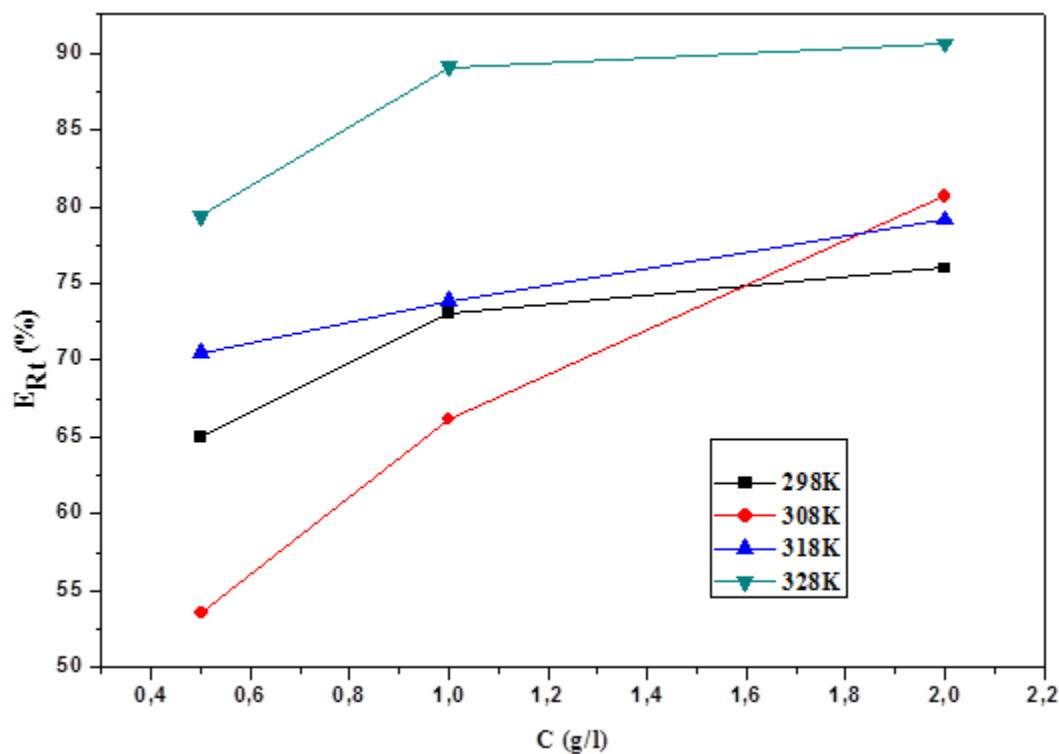
**Figure IV.4 :** Circuit électrique équivalent de l'acier/HCl 1M en présence et en absence de l'EM

### IV.3.3. Etude des facteurs influençant le pouvoir protecteur de l'Extrait Méthanolique.

Cette étude est réalisée en se basant sur les résultats issus de la SIE, car ils sont plus complétés. Nous illustrons deux effets à savoir : la température et la concentration des inhibiteurs sur le pouvoir protecteur.

#### IV.3.3.1. Effet de concentration

La figure IV.5 montre la variation de l'efficacité de l'Extrait Méthanolique issu de la plante « Ruta Chalepensis » dans le milieu chlorhydrique en fonction de la concentration.

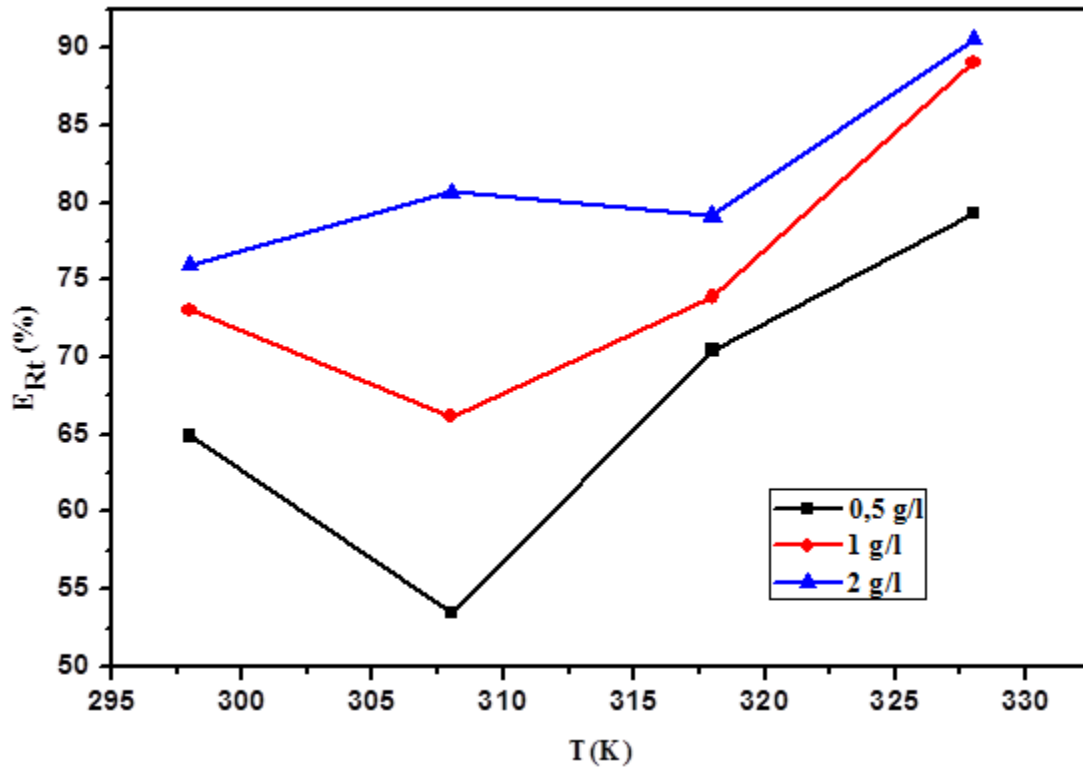


**Figure IV.5 :** Variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration à différentes températures dans le milieu HCl.

Ces résultats montrent que, quel que soit la température, l'efficacité inhibitrice  $E_{Ri}$  (%) calculée à partir des valeurs de  $I_{corr}$  croît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Elle atteint la valeur de 91 % à la concentration de 2 g/l.

#### IV.3.3.2. Effet de la température

L'évolution des pouvoirs protecteurs de l'Extrait Méthanolique en fonction de la température est portée sur la figure IV.6.



**Figure IV.6 :** Evolution en fonction de la température, du taux d'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X52 par l'EM à différentes concentrations dans HCl 1 M.

Cette figure montre que pour des concentrations de 0.5 et 1 g/l l'efficacité inhibitrice diminue considérablement à une température de 308°K. Par contre, nous constatons que cette dernière augmente pour une concentration de 2g/l d'extrait. La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température a été expliquée par (Ammar et al, 1973) comme le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface de fer et l'inhibiteur. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente. Puis elle augmente et atteint jusqu'à 91% à la température 328°K. Ce constat peut être attribué à l'augmentation de la vitesse de diffusion des molécules inhibitrices aux hautes températures et par conséquent l'augmentation de l'énergie d'activation. Nous constatons que le taux d'inhibition augmente lorsque la température augmente, ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de chimisorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

#### IV.4. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES

L'étude de l'effet de la température sur le comportement de l'acier API 5L X52 dans le milieu HCl 1M en présence de l'inhibiteur permet de dégager plusieurs informations telles que : la nature de l'interaction métal/inhibiteur et les données sur l'énergie d'activation de la réaction d'adsorption : l'énergie d'activation ( $E_a$ ), l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a$ ) et l'entropie d'activation ( $\Delta S_a$ ). Nous pouvons aussi, extraire les données thermodynamiques : L'enthalpie libre de la réaction ( $\Delta G_{ads}$ ), l'enthalpie ( $\Delta H_{ads}$ ) et l'entropie ( $\Delta S_{ads}$ ).

##### IV.4.1. Influence de la température sur les paramètres cinétiques

Dans le but d'obtenir plus de détails sur le processus de corrosion en présence d'inhibiteur, la détermination des paramètres d'activation du processus de corrosion tels que ( $E_a$ ), l'enthalpie ( $\Delta H_a$ ) et l'entropie ( $\Delta S_a$ ) sont évalués à partir de l'étude de l'effet de la température en utilisant la loi d'Arrhenius ci-dessous.

$$I_{corr} = K \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) \dots \dots \dots (IV.4)$$

Où :

$I_{corr}$  : Densité du courant de corrosion issue des courbes de polarisation linéaire

$E_a$  est l'énergie d'activation

R : est la constante des gaz parfaits= 8,314 [J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>].

T : est la température en Kelvin.

K : constance d'équilibre.

La figure IV.7 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Pour les différentes concentrations, les évolutions du  $\ln I_{corr} = f(1000/T)$  sont des droites linéaires avec un coefficient de régression très élevée qui avoisine les 0,95 (figure IV.7). Les valeurs de l'énergie d'activation sont calculées à partir des pentes des droites d'Arrhenius et elles sont regroupées dans le tableau IV.7. Nous remarquons, que le processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique de l'acier obéit à la loi d'Arrhenius quelque soit la concentration d'inhibiteur ajouté.

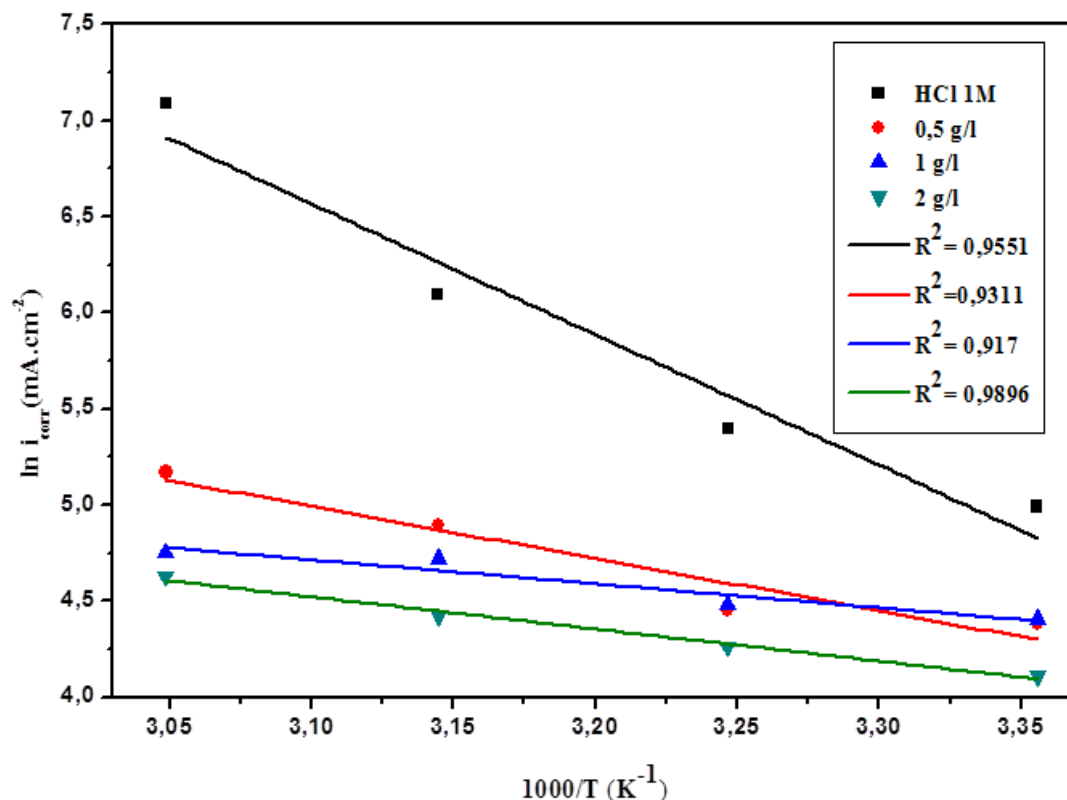


Figure IV.7 : Droites d'Arrhenius pour l'acier API 5L X52 dans HCl 1M sans et avec ajout de l'EM à différentes concentrations.

Tableau IV.4 : Les énergies d'activation  $E_a$  issues des droites d'Arrhenius pour l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EM.

	Concentration	$E_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
HCl M	1	56,53
HCl + EM (g/l)	0.5	22,61
	1	10,37
	2	13,93

Le classement des inhibiteurs proposé par (Bommersbach, 2015) (Radovici, 1965) repose sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence ( $E_a$ ) et en présence de l'inhibiteur ( $E_{ai}$ ), ils ont distingué:

1. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_{ai} > E_a$  ; qui s'adsorbent sur le substrat (l'acier) par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la



température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

**2. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_{ai} < E_a$  ;** Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).

**3. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_{ai} = E_a$  ;** Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Dans notre cas, les énergies d'activation obtenues en présence du l'EM à différentes concentrations, sont inférieures à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans le cas de l'acide seul (HCl 1M). Ces résultats indiquent que l'EM s'adsorbe à la surface métallique en formant des liaisons fortes de nature chimique. En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit, en fait, des changements sur l'action des inhibiteurs (Bommersbach et al, 2005) et (Putilova et al, 1960) considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.

La diminution de l'énergie d'activation par une chimisorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier a été attribuée par Popova et Riggs (Popova et al, 1996) (Riggs et al, 1967) à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie non couverte à la partie couverte de la surface métallique. Schmid (Schmid et al, 1980) a constaté que l'adsorption des molécules organiques stoppe les réactions partielles anodiques et cathodiques sur la surface d'électrode, et une réaction parallèle à lieu sur la partie couverte, mais que la vitesse de ce dernier est sensiblement moins rapide que sur la partie non couverte de la surface métallique (Schmid et al, 1980).

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie d'activation, et ce selon l'équation (Bochris, 1977) suivante :

$$I_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp - \frac{\Delta H_a}{RT} \dots\dots\dots (IV.5)$$

où

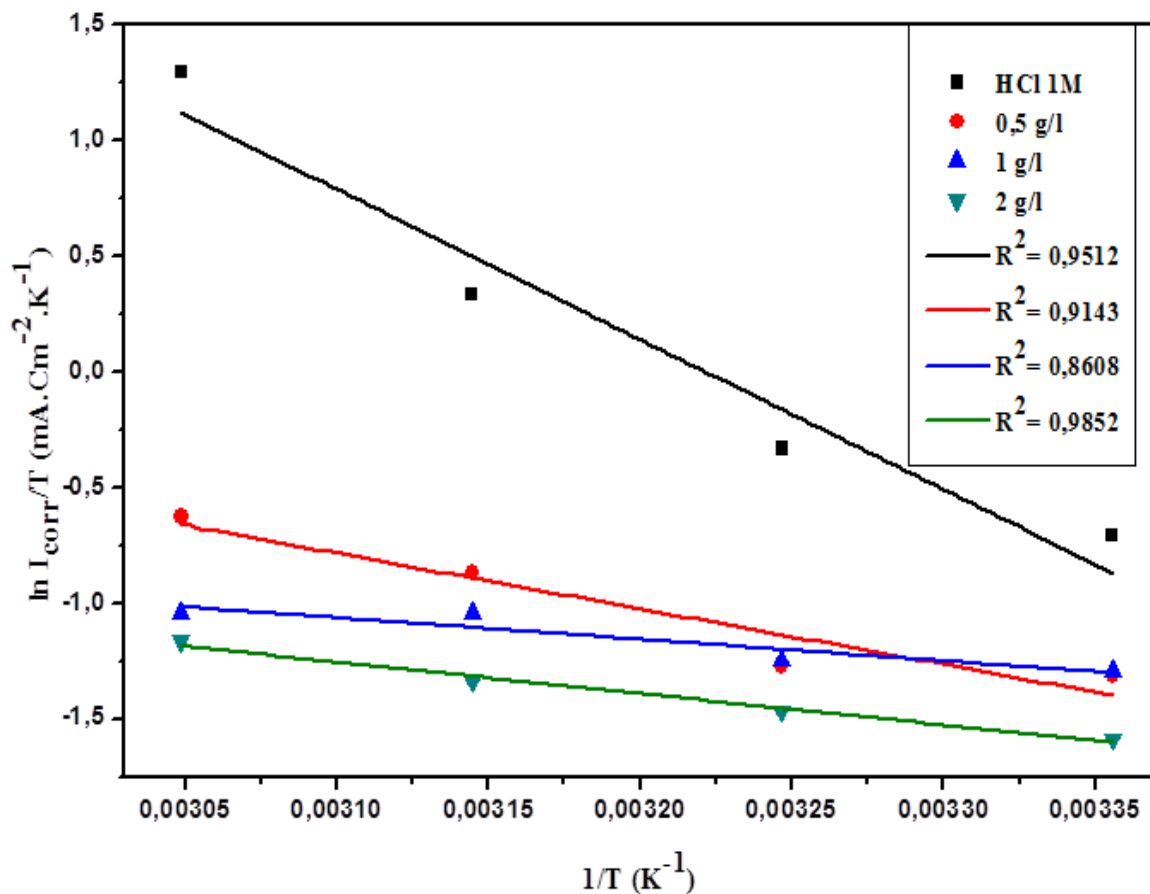
$h$  : Constante de Plank ,

$N$  : Nombre d'Avogadro,

$\Delta H_a^\circ$ : Enthalpie d'activation,

$\Delta S_a^\circ$  : Entropie d'activation.

La figure IV.8 présente La variation du  $\ln(I_{corr}/T)$  en fonction de l'inverse de la température qui est une ligne droite, avec une pente égale à  $(-\Delta H_a^\circ/R)$ . L'extrapolation de ces droites donnent les valeurs de  $\ln(R/Nh) + \Delta S_a^\circ/R$ . Donc, nous pouvons tirer directement les valeurs  $\Delta H_a^\circ$  et  $\Delta S_a^\circ$ . Les valeurs des enthalpies  $\Delta H_a^\circ$  et des entropies  $\Delta S_a^\circ$  sont données dans le tableau IV. 6.



**Figure IV.8 :** Variation de  $\ln(I_{corr}/T)$  en fonction de l'inverse de la température dans HCl 1M sans et avec ajout de l'EM à différentes concentrations.

**Tableau IV. 5 :** Paramètres thermodynamiques de l'acier dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EM.

Concentration de l'inhibiteur (g/L)	$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta H_a^0$ (kJ/mol)	$\Delta S_a^0$ (kJ/mol.K)	$E_a - \Delta H_a^0$ (kJ/mol)
0	56,53	53,93	23,78	2,59
0,5	22,61	20,02	141,99	2,59
1	10,37	7,77	182,27	2,59
2	13,93	11,33	172,85	2,59

Les signes positifs des enthalpies ( $\Delta H_a^0$ ) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Néanmoins, toutes les valeurs des énergies d'activation ( $E_a$ ) sont plus grandes que les valeurs analogues de  $\Delta H_a^0$  indiquant que le processus de corrosion implique une réaction gazeuse, celle de formation de  $H_2$ .

Nous remarquons aussi que les valeurs de l'énergie d'activation  $E_a$  et celle de l'enthalpie  $\Delta H_a^0$  varient de la même façon avec la concentration d'inhibiteur et la valeur de la différence ( $E_a - \Delta H_a^0$ ) est environ  $2,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , pour T comprise entre 30 et 45°C. Cette différence est tributaire à un processus de corrosion par une réaction unimoléculaire, caractérisé par l'équation suivante (Laidler, 1963).

$$E_a - \Delta H_a^0 = RT \dots\dots\dots (IV.6)$$

Les valeurs élevées et positives de l'entropie signifient qu'il y a une augmentation du désordre lors de la transformation des réactifs inhibiteurs en complexe acier-molécule activé à l'interface.

#### IV.5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES PARAMETRES THERMODYNAMIQUE

L'inhibition de la corrosion des métaux au moyen des composés verts de nature organique est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Pour identifier le type d'adsorption correspondant à la présente étude, les isothermes d'adsorption présentent alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme qui conduit à l'adsorption des composés organiques sur la surface. Plusieurs modèles théoriques, citées dans le chapitre I, ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorptions telles que Langmuir, Temkin et Frumkin. La figure IV.9 représente, les isothermes d'adsorptions tracées pour les différentes températures à partir des données issues de la polarisation linéaire. Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable.

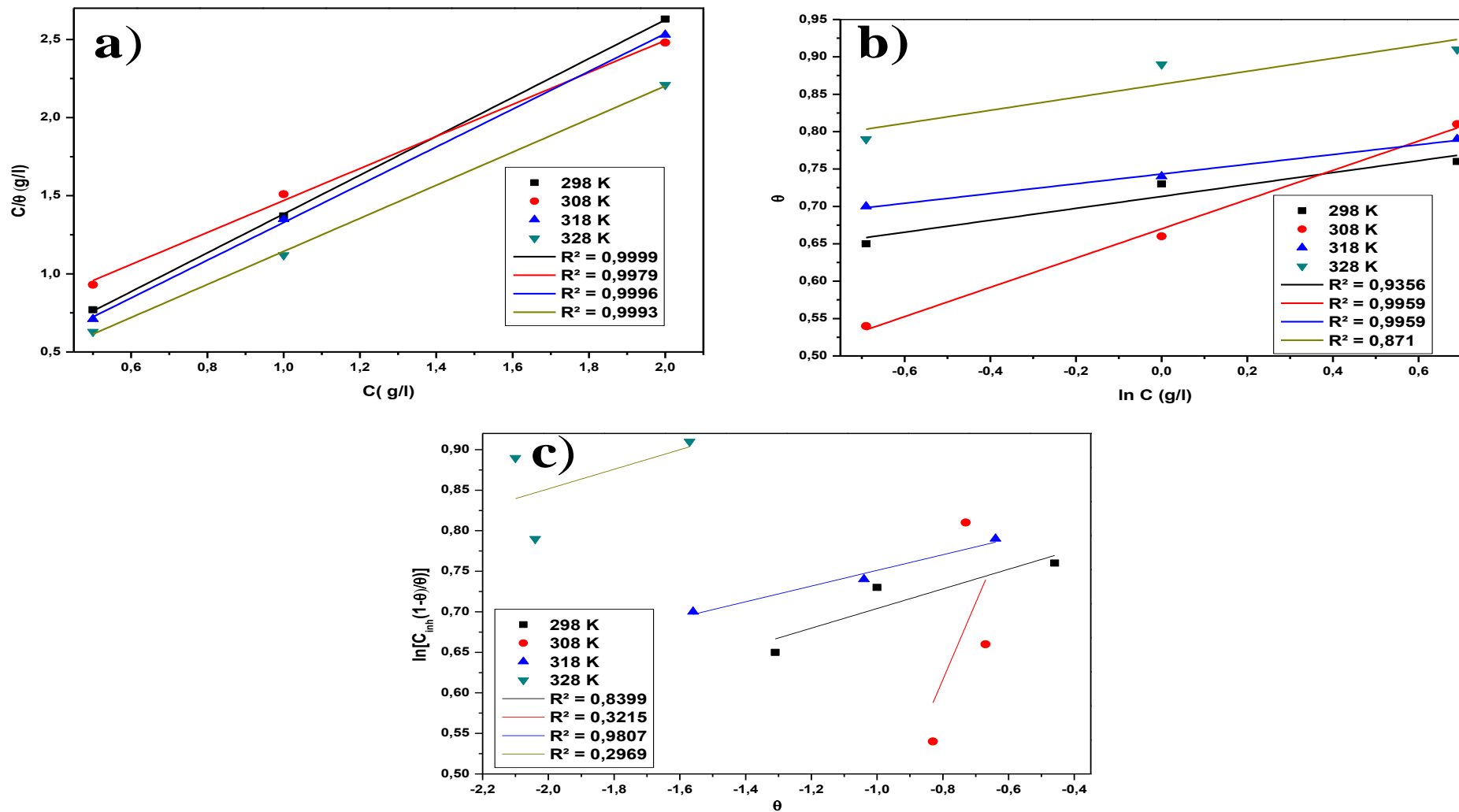


Figure IV.9 : Isothermes d'adsorption de l'inhibiteur EM sur l'acier API 5L X52 en milieu acide HCl (1M) par : a) Langmuir, b) Temkin et c) Frumkin

D'après les tracés des différents isothermes pour chaque température nous constatons que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité pour l'ensemble des isothermes. Néanmoins le  $R^2$  pour l'isotherme de Langmuir est le plus proche à l'unité par rapport aux autres modèles, ce qui nous a permis de dire que l'adsorption de l'EM sur la surface de l'acier obéit au modèle de Langmuir dans le domaine des concentrations et des températures étudiées.

L'isotherme de Langmuir suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée de particule et que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables. Par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante. Les valeurs des constantes d'adsorption ( $K$ ) à différentes températures ont été calculées (tableau IV.6) à partir de l'équation de Langmuir (I.8).

**Tableau IV.6 :** Les valeurs de la constante d'équilibre ( $K$ )

Température (°K)	$K$
298	0,71
308	2,25
318	8,33
328	11,76

Les valeurs assez élevées de  $K$  indiquent une forte adsorption chimique de l'inhibiteur à la surface de l'acier. La constante d'adsorption  $K$  est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) par l'équation (I.12).

Dans les conditions standards, les lois de la thermodynamique chimique des solutions donnent:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots (IV.7)$$

En retenant l'approche d'Ellingham ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$  et  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  sont peut affectées par la variation de la température) et cette dernière équation est réduite à :

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

L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) peut, donc, être calculée par sa variation en fonction de la température (figure IV.10). L'évolution de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  en fonction de la température est linéaire (figure IV.10), indiquant la bonne corrélation entre les paramètres

thermodynamiques (le coefficient de régression est de 0,998).

Le tableau IV.7 regroupe les grandeurs thermodynamiques calculées à partir de ce tracé.

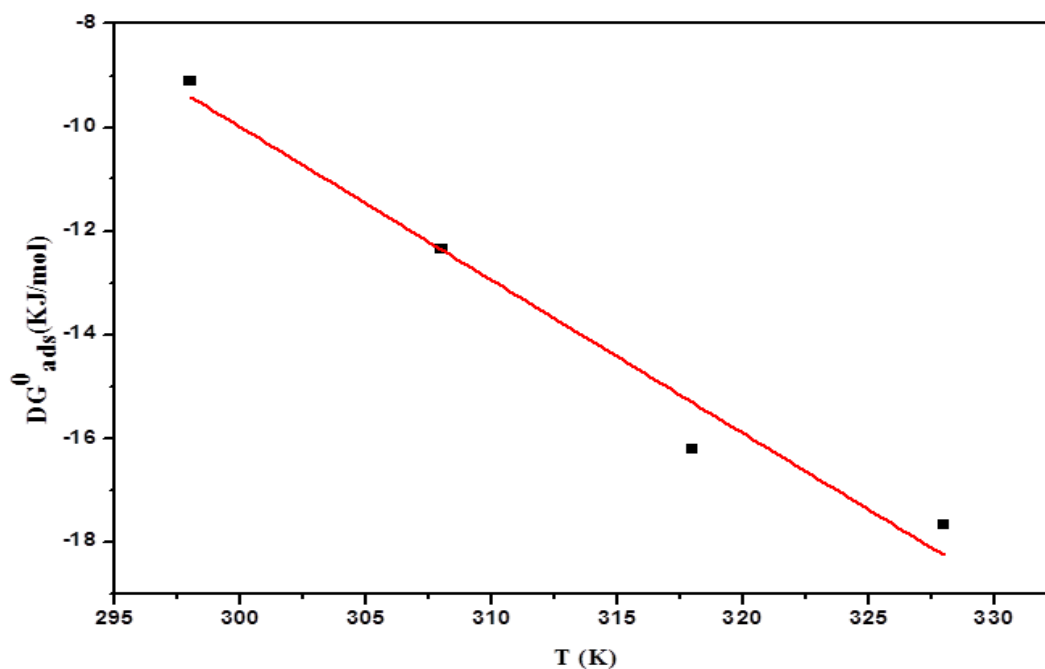


Figure IV.10 : L'évolution de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  en fonction de la température.

Tableau IV.7 : Paramètres thermodynamiques de l'EM en HCl 1 M pour différentes températures.

Température (K)	K	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (KJ/mol)	$\Delta H_{ads}^{\circ}$ ( KJ/mol)	$\Delta S_{ads}^{\circ}$ (KJ/mol.K)
298	0,71	-9,11	78,58	0,30
308	2,25	-12,35		
318	8,33	-16,22		
328	11,76	-17,67		

D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on remarque que :

Les valeurs de  $\Delta G_{abs}^{\circ}$  calculées, dans notre étude, sont moins négatives que -20 kJ/mol. Ce qui indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique. Rappelons que Les valeurs absolues de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  calculées (tableau IV.7) sont dans l'intervalle de [-20,-40] kJ/mol<sup>-1</sup>, Ce qui indique une adsorption mixte (physisorption et chimisorption). La dépendance de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  à la température, peut être interprétée comme suit :

- a) Si les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  augmentent en fonction de la température (deviennent moins négatifs), alors le processus d'adsorption est exothermique, l'adsorption de l'inhibiteur est influencée par l'augmentation de la température provoquant ainsi sa désorption de la surface de l'acier.
- b) Si les valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  diminuent en fonction de la température (deviennent plus négatives), alors le processus d'adsorption est endothermique, l'adsorption de l'inhibiteur est favorisée par l'augmentation de la température (Laidler, 1963). Le cas (b) est observé pour l'adsorption de l'inhibiteur EM étudié à la surface de l'acier dans une solution HCl 1M en fonction de la température, indiquant ainsi que le processus d'adsorption est endothermique.

En plus, la valeur ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. Un processus endothermique d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$ ) est attribué explicitement à la chimisorption (Tang, 1999). Dans notre cas la valeur de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  est supérieure à zéro ( $78,58 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), Ce qui confirme le résultat précédent. Le signe négatif de l'entropie montre que le processus d'adsorption est accompagné par la diminution de cette dernière. Ceci est expliqué comme suit : avant l'adsorption de l'extrait sur l'acier, le degré de désordre des molécules de cet extrait est élevé; mais quand les molécules sont adsorbées sur la surface du substrat, il y aura une diminution du désordre c'est à dire une diminution de l'entropie, au contraire, lorsque la température augmente le désordre de ces molécules augmente.

#### IV.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié l'efficacité de l'Extrait Méthanolique comme inhibiteur dans un milieu acide HCl 1M. Les résultats obtenus par les techniques électrochimiques stationnaire et non stationnaire et par la perte de poids ont montré que :

- L'Extrait Méthanolique présente un caractère inhibiteur satisfaisant,
- Le pouvoir inhibiteur est proportionnel à la concentration de l'EM additionnée,
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'extrait jusqu'à l'obtention d'un taux de recouvrement de 91,48 % à 2g/l (328°K).
- Une bonne concordance entre les techniques utilisées pour la détermination de l'efficacité inhibitrice est observée.
- L'EM est un inhibiteur mixte avec une prédominance cathodique.
- L'inhibition de la corrosion s'effectue par un processus de transfert de charge.

Enfin l'étude thermodynamique nous a permis de conclure :

- La détermination des différentes énergies d'activation montre que  $E_{ai}$  (en présence de l'inhibiteur)  $< E_a$  (en l'absence de l'inhibiteur), suggérant que l'EM s'adsorbe à la surface métallique en formant des liaisons fortes de nature chimique.
- Le calcul des enthalpies d'activation  $\Delta H^{\circ}_a$  reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.
- L'adsorption de l'EM à la surface de l'acier en milieu HCl (1M) obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- Les valeurs des  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indiquent la spontanéité du processus et la stabilité de la double couche adsorbée, confirmant ainsi que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier se fait par un processus mixte chimique et physique.



Conclusions  
Et  
Perspectives

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est de vérifier l'effet inhibiteur des composés flavonoïdes issus des plantes végétales sur l'acier API 5L X52 dans un milieu acide 1M. Notre choix s'est porté sur la plante Ruta Chalepensis en se basant sur les résultats encourageants obtenus avec cette plante par comparaison avec ceux obtenus avec un inhibiteur synthétique utilisé dans l'industrie pétrolière durant le décapage acide des pipelines.

L'efficacité inhibitrice de la plante Ruta Chalepensis dans un milieu acide a été prouvée pour une température ambiante (91,41 % à 298°K) et à haute température (71,92 % à 353°K) avec une concentration de 3 g/L. Les paramètres thermodynamiques nous ont permis de mettre en évidence la physisorption de la Ruta Chalepensis sur la surface de l'acier. La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température suggère également la physisorption de la Ruta Chalepensis.

Par contre, l'Extrait Méthanolique issu de l'extraction des flavonoïdes s'adsorbe chimiquement à la surface de l'acier à des températures élevées par un processus de transfert de charge, et l'inhibition se déroule selon un caractère mixte avec une prédominance cathodique. Les données des essais électrochimiques pour l'EM choisi comme étant le meilleur extrait, favorisent son utilisation comme inhibiteur avec une concentration de 2g/L. Les valeurs des  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indiquent la spontanéité du processus et la stabilité de la double couche adsorbée. L'EM obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir alors que, l'adsorption de la plante Ruta Chalepensis obéit à l'isotherme de Temkin.

Notre choix qui a été porté sur l'Extrait Méthanolique (EM) parmi les trois autres substances de flavonoïdes, isolées à partir des feuilles de la plante Ruta Chalepensis et répertoriées comme suit : Extrait Chloroformique, Extrait Aqueux d'Acétate d'Ethyle et Extrait Organique d'Acétate d'éthyle, est justifié par le bon pouvoir protecteur en milieu acide déterminé par voie électrochimique et par perte de poids et par une importante activité anti-oxydante. Les quatre extraits flavonoïdes, spécifiquement, l'EM inhibent simultanément les deux réactions d'oxydation :



Cette propriété inhibitrice est due à leur composition chimique, obtenue par Chromatographie en phase Gazeuse couplée au Spectromètre de Masse et par Infra Rouge à Transformée de Fourier, qui révèle la présence de composés majoritaire suivants : Methoxsalen, Cirsimaritin riches en composés ayant des capacités inhibitrices élevées.

La sélection de l'Extrait Méthanolique a été, aussi, basée sur l'analyse de la surface des échantillons exposés au milieu corrosif par Microscopie Electronique à Balayage et par Microscopie Optique 3D en présence des extraits flavonoïdes. Cette analyse a révélé une diminution de la rugosité de la surface par formation de couche adhérente, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier, spécialement, pour les EM et EC.

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

- Etudier le comportement électrochimique de cet extrait en dynamique.
- Vérifier son pouvoir inhibiteur en milieu neutre.
- Isoler les molécules inhibitrices de l'Extrait Méthanolique.
- Utilisation des ressources de la chimie quantique pour établir des corrélations entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice.

Références  
Bibliographiques

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abu-Dalo M. A., A.Othman A., Al-Rawashdeh N. A.F., Exudate Gum from Acacia Trees as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Media, *Int. J. Electrochem*, 7 (2012) 9303 – 9324.
- Aji S., Zadvá Y.P., Madu M. J., Hybridization of Plant Extracts for Corrosion Prevention of Mild Steel , *International Journal of Emerging Engineering Research and Technology*, 4 (2016) 119- 127
- Allaoui M., Cheriti A., Gherraf N., Chebouat E., Dadamoussa B., Salhi R., Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1M HCl Medium by Acid Extract of Haloxylon scoparium Pomel, *Int. J. Electrochem. Sci.*,8 (2013) 9429 – 9434.
- Ambrish Singh & Ishtiaque Ahamad & V. K. Singh & Mumtaz Ahamed Quraishi “Inhibition effect of environmentally benign Karanj (Pongamiapinnata) seed extract on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution” *J Solid State Electrochem.*, 15 (2011) 1087–1097.
- Ambrish Singh V. K. Singh M. A. Quraishi, inhibition effect of environmentally benign kuchla (strychnosnuxvomica) seed extract on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *RASAYAN Journal of Chemistry*, (2010 )3 811-824.
- Ambrish Singh V. K. Singh, and M. A. Quraishi, Aqueous Extract of Kalmegh (Andrographispaniculata ) Leaves as Green Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *International Journal of Corrosion*, (2010).
- Ameena Mohsen Al-Bonayan, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution by Senna-Italica Extract , *IJJRAS*, 2 (2015) 22.
- Ananth Kumar S., Sankar A.A, Rameshkumar S., Magnolia Champaca- Stem Extracts as Corrosion Inhibitor for Mild Steel In Acid Medium ,*International Journal of Engineering Research & Technology* ,2 (2013)

- Anees A. Khadom, Ahmed N. Abd, Nagham Arif Ahmed, Xanthium strumarium leaves extracts as a friendly corrosion inhibitor of low carbon steel in hydrochloric acid: Kinetics and mathematical studies, south african journal of chemical engineering 25 (2018) 13-21
- Anupama K. K., Joseph Abraham “Electroanalytical studies on the corrosion inhibition behavior of guava (*Psidiumguajava*) leaves extract on mild steel in hydrochloric acid” Res Chem Inter med, 39 (2013) 4067–4080.
- Arockia Selvi, P. Kamaraj, M.Arthanareeswari and Aminu Dabo, Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acid Medium by Moringa Oleifera and Lettucia Edibelia Extracts, International Journal of Advanced Chemical Science and Applications, 3 (2015) 2347-761.
- Arockiasamy P., Queen Rosary Sheela X., Thenmozhi G., Franco M., Wilson Sahayaraj J.,and Jaya Santhi R., Evaluation of Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid Solution by Mollugocerviana, Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Corrosion, 1 (2014) 7.
- Ashok Kumar S. L., Iniyavan P., Saravana Kumar M., Sreekanth A., Corrosion Inhibition Studies of EcboliumViride Extracts on Mild Steel in HCl, J. Mater. Environ. Sci., 3 (2012) 461-468
- Awe F.E., Idris S.O., Abdul Wahab M. and Oguzie E.E., Theoretical and experimental inhibitive properties of mild steel in HCl by ethanolic extract of *Bosciasenegalensis*, Cogent Chemistry, 1 (2015),: 1112676.
- Ayssar Nahl'e, Ideisan Abu-Abdoun, Ibrahim Abdel-Rahman, and Maysoon Al- Khayat, UAE Neem Extract as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in HCl Solution, International Journal of Corrosion, (2010).
- Bahorun T, Gressier B, Trotin F, et al. Oxygen species scavenging activity of phenolic extract from Hawthorn fresh plant organs and pharmaceutical preparation. Arznein Forsch/Drug Res 46 (1996) 1–6

- Bendaif H., Melhaoui A., El Azzouzi M., Legssyer B., Hamat T., Elyoussfi A., Aouniti A., El Ouadi Y., Aziz M., Eco- Friendly *Pancreaticum Foetidum* Pom. Extracts as Corrosion inhibitors for Mild Steel in 1M HCl Media, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 1276-1287
- Benghalia M. A., Fares C., Khadraoui A., Hadj Meliani M., Obot I. B., Sorrou A., Dmytrakh M. et Azari Z., Performance evaluation of a natural and synthetic compound as corrosion inhibitors of API 5L X52 steel in hydrochloric acid media, *Moroccan Journal of Chemistry*, 6 (2018) 51-61.
- BENISTON NT., “ Fleurs d’Algérie ”, Entreprise nationale du livre, N° d’édition /1822/84, Alger (1984) 120.
- Bentiss F., Traisnel M. and Lagrenee M., The Substituted 1,3,4-Oxadiazoles A New Class of Corrosion Inhibitors of Mild Steel in Acidic Media,” *Corrosion Science*, 42 (2000) 127-146.
- Bommersbach P., Alemany-Dumont C., Millet J. P., and Normand B., Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods,” *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 1076–1084.
- Bondet V., Williams, W.B., Berset, C.,. Kinetic and mechanism of antioxidant activity using the DPPH free radical method. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 30 (1997) 609-615.
- Brindha Thirumalairaj, Mallika Jaganathan, Corrosion protection of mild steel by a new binary inhibitor system in hydrochloric acid solution, *Egyptian Journal of Petroleum*, (2015).
- Cirlini M.; Mena P.; Tassotti M.; Herrlinger K.A.; Nieman K.M.; Dall’Asta C.; Rio, D.D. Phenolic and volatile composition of a dry spearmint (*Mentha spicata* L.) extract. *Molecules*, 21 (2016) 1007.
- Cleophas A. Loto, Roland T. Loto and Ohwofasa J. Oshogbunu, Corrosion inhibition effect of *Allium sativum* extracts on mild steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8 (2016) 216-23

- Desai P. S., Inhibitory action of extract of ankado (*Calotropis gigantea*) leaves on mild steel corrosion in hydrochloric acid solution, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4 (2015) 437-447
- Eduok U. M., Etim U. J., Akpakpan A.E., Umoren S. A., Corrosion inhibition and adsorption behaviour of *Cocos nucifera* L. coir dust for mild steel in 1 M HCl: Synergistic effect of iodide ions “*International Journal Of Advanced Scientific And Technical Research*, 2 (2012) 338-360.
- Ehteshamzadeh M., Jafari A.H., Esmael Naderia, M.G. Hosseini, Effect of carbon steel microstructures and molecular structure of two new Schiff base compounds on inhibition performance in 1M HCl solution by EIS, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 986–993.
- El Achouri M., Kertit S., Gouttaya H.M., Nciri B., Bensouda Y., Perez L., Infante M.R. , Elkacemi K., Corrosion inhibition of iron in 1M HCl by some gemini surfactants in the series of alkanediyl-,-bis-(dimethyl tetradecyl ammonium romide), *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 267–273.
- EL Ouadi Y., Bouratoua A., Bouyenzar A., Kabouche Z., Touzani R., EL Msellem H., Hammouti B. and Chetouani A., Effect of *Athamantasicula* oil on inhibition of mild steel corrosion in 1M HCl, *Der Pharma Chemica*, 7 (2015) 103-111.
- Evrin Baran, Ahmet Cakir, Birgu" l Yazici, Inhibitory effect of *Gentiana olivieri* extracts on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl: Electrochemical and phytochemical evaluation, *Arabian Journal of Chemistry* (2016)
- Fadare, O. O., Okoronkwo, A. E. and Olasehinde, E. F , Assessment of anticorrosion potentials of extract of *Ficus asperifolia*-Miq (Moraceae) on mild steel in acidic medium , *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 10 (2016) 8-22
- Fdil R., Tourabi M., Derhali S., Mouzdahir A., Sraidi k., Jama C., Zarrouk A., Bentiss F., Evaluation of alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. stems as a green corrosion inhibitor for carbon steel in pickling acidic medium by means of gravimetric, AC impedance and surface studies, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 9 (2018) 1-1.



- Fleming T. et al; 2000; PDR for Herbal Medicines; 1st Ed: MEDICAL ECONOMICS COMPANY ,Montvale,; p: 648-649.
- Flewit P.E.J., Wild R.K.; Physical Methods for materials characterization; London: Institute of Physics Publishing Ltd. 221 (1994).
- Flores-De los Ríos J. P., Sánchez- Carrillo M., Nava-Dino C. G., Chacón- Nava J. G., González-Rodríguez J. G., Huape-Padilla E., Neri-Flores M. A., and Martínez-Villafañe A., Opuntia ficus-indica Extract as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in 1M HCl Solution, Journal of Spectroscopy, 1 (2015) 9.
- Fouda A. S., El-Awady G. Y., El Behairy W. T., Prosopis juliflora Plant Extract as Potential Corrosion Inhibitor for Low-Carbon Steel in 1 M HCl Solution, Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 4 (2018) 8.
- Fouda A.S., Megahed H. E., Fouad N., Elbahrawi N. M., Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 1 M Hydrochloric Acid Solution by Aqueous Extract of Thevetia peruviana, Journal of Bio- Tribo Corrosion, 2 (2016) 16.
- Gabriel B.L.; SEM: A user's manual for materials science; Ohio: American Society for Metals 23 (1992).
- Gehin A., Guyon C., Nicod L., Glyphosate induced antioxidant imbalance in HacaT: The protective effect of vitamin C and E. Environ.Toxicol. Pharmacol, 22 (2006) 27-34.
- Ghadah M. Al-Senani, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in acidic chloride medium by Cucumis Sativus (cucumber) Peel Extract, International Journal of Electrochemical Sciences, 11 (2016) 291 – 302.
- Gopalji, Sudhish Kumar Shukla, Priyanka Dwivedi, Shanthi Sundaram, Eno E. Ebenso, Rajiv Prakash, Parthenium hysterophorus Plant Extract as an Efficient Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Environment , Int. J. Electrochem. Sci.,7 (2012) 9933 – 9945.
- Gopiraman M., Sakunthala P., Kesavan D., Alexramani V., Kim I. S., Sulochana N., An investigation of mild carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by environment friendly green inhibitors, J. Coat. Technol. Res., 9 (2012) 15–26.

- Gopiraman Mayakrishnan & Sakunthala Pitchai & Kanmani Raman & Alex Ramani Vincent & Sulochana Nagarajan , Inhibitive action of Clematis gouriana extract on the corrosion of mild steel in acidic medium, *Ionics*, 17 (2011) 843–852.
- Gunavathy N.and Murugavel S. C., Corrosion Inhibition Studies of Mild Steel in Acid Medium Using Musa Acuminata Fruit Peel Extract, *E-Journal of Chemistry*, 9 (2012) 487-495.
- Hagege R. ; *La pratique du microscope électronique conventionnel* ; New York Masson (1980) 123.
- Hassan, HH, Abdelghani, E & Amina, MA, ‘Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives Part I. Polarization and EIS studies’, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6359-6366.
- Hazwan Hussin M., Jain Kassim M., Razali N.N., Dahon N.H., Nasshorudin D., The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (2016) 616–S624
- Hazwan Hussin M., Jain Kassim M., Razali N.N., Dahon N.H., Nasshorudin D., The effect of *Tinosporacrispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution, ”*Arabian Journal of Chemistry*, (2011)
- Heim E.K., Tagliaferro, A.R., Bobilya, D.J.. Flavonoid antioxidants : chemistry , metabolism and structure-activity relationships. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 13 (2002) 572-584.
- Helen L.Y.S., Rahim A. A., Saad B., Saleh M. I., Bothi Raja P., *Aquilaria Crassna* Leaves Extracts – a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl Medium, *International Journal of Electrochemical Sciences*, 9 (2014). 830 – 846.
- Hoar T. P. and Holliday R. D., The Inhibition by Quinolines and Thioureas of the Acid Dissolution of Mild Steel, *Journal of Applied Chemistry*, 3 (1953) 502-513..
- Hui Cang, Zhenghao Fei, Jinling Shao, Wenyan Shi, Qi Xu ”Corrosion Inhibition of Mild Steel by Aloes Extract in HCl Solution Medium” *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 720 – 734.

- HuiCang, ZhenghaoFei, Jinling Shao, Wenyan Shi<sup>1</sup>, Qi Xu, Corrosion Inhibition of Mild Steel by Aloes Extract in HCl Solution Medium, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 720 - 734
- Ikama Uwah E., Benedict U. Ugi, Alexander I. Ikeuba, Kokomma E. Etuk, Evaluation of the inhibitive action of ecofriendly benign costusaferstem extract on the corrosion of mild steel in 5 M HCL solution, *International Journal of Development and Sustainability*, 2 (2013) 1970-1981
- Iloamaeke I. M, Onuegbu T. U., Umeobika U. C., Umedum N. L. Green Approach to Corrosion Inhibition of Mild Steel Using Emilia Sonchifolia and Vitex Doniana In 2.5M HCl Medium, *International Journal of Science and Modern Engineering*, 1 (2013)
- Iloamaeke M., Onuegbu T. U., Ajiwe V. I. E. and Umeobika U. C., Corrosion inhibition of mild steel by pterocarpussoyauxi leaves extract in HCl medium, *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences*, 2 (2012).
- Jaque C. et Paltz G. *Le fascinant des huiles essentielles*. Ed. Lavoisier, Paris, (1999) 123.
- Jokar M., Shahra T., biFarahani<sup>a</sup>Ramez anzadeh B., Electrochemical and surface characterizations of morus alba pendula leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, 63 (2016) 436-452
- Kartal N., Sokmen M, Tepe B, et al. Investigation of the antioxidant properties of Ferula orientalis L. using a suitable extraction procedure. *Food Chem.*, 100 (2007)584–9
- Karthik R., Muthukrishnan P., Shen-Ming Chen, Jeyaprabha B., Prakash P., Anti- Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid solution by using Tilia coraaccuminata leaves Extract, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 3707 - 3725
- Karuppusamy M., Sivakumar P. R., Perumal S., Elangovan A., Srikanth, Mimusops A. P. Elengi Linn Plant Extract as an Efficient Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Environment, *J. Environ. Nanotechnology*, 4 (2015) 09-15
- Kenneth Kanayo Alaneme , Sunday Joseph Olusegun , Oluwabunkunmi Tomi Adelowo ,Corrosion inhibition and adsorption mechanism studies of Hunteriaum bellata seed

- husk extracts on mild steel immersed in acidic solutions, *Alexandria Engineering Journal*, 55 (2016) 673– 681
- Kesavan D., Parameswari K., Lavanya M., Beatrice V., Ayyannan G., Sulochana N., Evaluation of a Green Inhibitor for Corrosion of Mild Steel, *Chemical Science Review Letters*, 2 (2014) 415-422
- Krishnaveni K., Ravichandran J. and Selvaraj A., Effect of *Morinda Tinctoria* Leaves Extract on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acid Medium, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* 26 (2013) 321-327.
- Kumpawat N., Chaturvedi A., and Upadhyay R. K., A Comparative Study of Corrosion Inhibition Efficiency of Stem and Leaves Extract of *Ocimum sanctum* (Holy Basil) for Mild Steel in HCl Solution, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 46 (2010) 267–270.
- Laila Afia , Rachid Salghi, Abdelkader Zarrouk , Hassan Zarrok , El Houcine Bazzi , Belkheir Hammouti , Mohamed Zougagh, “Comparative Study of Corrosion Inhibition on Mild Steel in HCl Medium by Three Green Compounds: *Argania spinosa* Press Cake, Kernels and Hulls Extracts” *Trans Indian Inst Met*, 66 (2013) 43–49.
- Leelavathi S., Rajalakshmi R., *Dodonaea viscosa*(L.) Leaves extract as acid Corrosion inhibitor for mild Steel – A Green approach, *Journal of Material Environmental Science*, 4 (2013) 625-638.
- Leema Rose A., Vidhya S., Jothi V., Aiswarya Laxmi M., Inhibitive effect of fruit extract from *Terminalia chebula* on the corrosive of mild steel in 0.5M hydrochloric acid medium, *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*, (2016) 5.
- Loganayagi C., Kamal C., and Sethuraman M. G., *Opuntia*: An Active Principle of *Opuntia elatior* as an Eco- Friendly Inhibitor of Corrosion of Mild Steel in Acid Medium ,*ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2 (2014) 606–613

- Lubna Ghalib Abdulkhaleq, The Inhibitive Effect Of Eucalyptus Camaldulenis Leaves Extract On The Corrosion Of Low Carbon Steel In Hydrochloric Acid, *Journal of Engineering and Development*, 17 (2013) 1813- 7822
- Maduabuchi A. Chidiebere, Cynthia E. Ogukwe, Kanayo L. Oguzie, Chukwuemeka N. Eneh, and Emeka E. Oguzie, Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Punicagranatum Extract on Mild Steel in Acidic Environments: Experimental and Theoretical Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012) 668–677.
- Mahdi Nasibi , Elyas Rafiee , Gholamreza Rashed , Habib Ashassi- Sorkhabi & Mohsen Behpour, Corrosion Inhibition of Mild Steel by Safflower (*Carthamustinctorius*) Extract: Polarization, EIS, AFM, SEM, EDS, and Artificial Neural Network Modeling, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34 (2013) 964–973,
- Mahdi Nasibi, DavoodZaarei, GholamrezaRashed and Effat Ghasemi, Chamomile (*Matricariarecutita*) Extract as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Chem. Eng. Comm.*, (2013) 367–378
- Mathina A. and Rajalakshmi R., Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acid Medium Using *Canna Indica*as Green Corrosion Inhibitor, *Rasayan Journal of Chemistry*, 9 (2016) 56-66.
- Maxime Chevalier, Florent Robert, Nadine Amusant, Michel Traisnel, Christophe Roosa, Mounim Lebrinia, Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from *Anibarosaeodora* plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies, *Electro chimica Acta.*, 131 (2014) 96–105
- Maxime Chevalier, Florent Robert, Nadine Amusant, Michel Traisnel, Christophe Roos, Mounim Lebrini, Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from *Anibarosaeodoraplant*: Electrochemical, phytochemical and XPS studies, *Electrochimica Acta* 131 (2014) 96–105
- Mena P.; Calani L.; Dall’Asta C.; Galaverna G.; García-Viguera C.; Bruni R.; Crozier A.; Del Rio D., Rapid and comprehensive evaluation of (poly)phenolic compounds in pomegranate (*Punica granatum L.*) Juice by UHPLC-MSn. *Molecules*, 17 (2012) 14821–14840.

- Merghache S., Hamza M. et Tabti B., Etude physicochimique de l'huile essentielle de Ruta Chalepensis L. de Tlemcen, Algérie, Afrique SCIENCE, 05((2009) 67 - 81.
- Merghem R., JAY M., Viricel M.R., Bayet C. and Voirin B., - Five 8-C benzylated flavonoids from *Thymus hirtus* (Labiatae). *Phytochemistry*, 38 (1995) 637-640.
- Mohd Jain Kassim, Tan Kang Wei , Plants Polyphenols: An Alternative Source for Green Corrosion Inhibitor, The Proceedings of 2nd Annual International Conference Syiah Kuala University 2012 & 8th IMT-GT Uninet Biosciences Conference Banda Aceh, 2 (2012) 183.
- Mustapha Balarabe Idris, Khalid Da'u Khalid, Naziru Al Hassan Muhammad and Ahmad Bala, Corrosion Inhibition and Adsorption Properties of *Prosopis juliflora* Leaves Extract for the Corrosion of Mild Steel in 1M HCl Solution, *Journal of Scientific Research & Reports*, 10 (2016) 1-7.
- Muthukrishnan P., Prakash P., Jeyaprabha B., Shankar K., Stigma sterol extracted from *Ficus hispida* leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution, *Arabian Journal of Chemistry*, (2015)
- Muthukrishnan P., Saravana kumar K., Jeyaprabha B., and Prakash P., Anticorrosive Activity of *Kigelia pinnata* Leaves Extract on Mild Steel in Acidic Media, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45 (2014).
- Nkechi Emea Ibisi and Chibuzo Ufodiana, *Acanthus montanus* Extract as Sustainable and Eco-Friendly Corrosion Inhibitor of Mild Steel in Acidic Medium, Nkechi Emea Ibisi and Chibuzo Ufodiana, *International Journal of Research in Chemistry and Environment* , 6 (2016) 23-27
- Nofrizal, Corrosion inhibition of mild steel in 1m HCl By catechin monomers from commercial Green tea extracts, *Scientific Contributions Oil & Gas*, 35 (2012) 11 – 24
- Oguzie E. E., Chidiebere M. A., Oguzie K.L., Adindu C. B. and Momohyahaya H., Biomass Extracts for Materials Protection: Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media by *Terminalia chebula* Extracts, *Chemical Engineering Communication*, 201 (2014) 790–803

- Okewale A. O., Olaitan A., The Use of Rubber leaf Extract as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Solution, *International Journal of Materials and Chemistry*, 7 (2017) 5-13
- Okoronkwo A. E.; Olusegun S.J. , Olaniran O., Acid extract of *Gliricidia sepium* leaves as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions , *African Corrosion Journal*, 1 (2015) 1.
- Olasehinde E. F.1, Olusegun S. J. , Adesina A. S., Omogbehin S. A., Momoh-Yahayah, H., Inhibitory Action of *Nicotianatabacum* extracts on the Corrosion of Mild Steel in HCl: Adsorption and Thermodynamics Study, *Nature and Science*, 11 (2013).
- Olusegun S.J., Joshua T. S., Bodunrin M.O., Aribo S., Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution by plant extract of *Biden pilosa*, *Nature and Science*, 16 (2018)
- Onuegbu Theresa Uzoma, Iloamaeke Ifeoma Maryjane, Umoh Eno Obong Thompson, Ajiwe Vincent Ishmael Egbulefu1 and Umedum NgoziLilian, Ethanol Extract of *Vitex Doniana* as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium, *Journal of chemistry and chemical engineering*, 6 (2012) 708-714.
- Ostovari , Hoseinie S.M., Peikari M., Shadizadeh S.R., Hashemi S.J., Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid,  $\alpha$ -DGlucose and Tannic acid), *Corrosion Science*, 51 (2009) 1935–1949.
- OUERGHEMMI S., Sana DALLALI1, Ahmed MARICHALI1, Karima DHAOUADI1, M. HAMMAMI2, Wafa MEDFAI1, Hela BELHAJ LTAIEF1, Moufida SAIDANI TOUNSI2et Houcine SEBEI, Variation qualitative et quantitative du profil lipidique des feuilles de *Rosa moschata* Herrm cultivée sur différents sols du Nord de la Tunisie, *Annales de l'INRAT*, 90(2017).
- Oyaizu M., Studies on products of browning reactions: antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. *Jap. J. Nutr.*, 44 (1986). 307-315.

- Pandian Bothi Raja, Afidah Abdul Rahim, Hasnah Osman, and Khalijah Awang “Inhibitive effect of *Xylopiaferruginea* extract on the corrosion of mild steel in 1M HCl medium” *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 18 (2011) 413-418.
- Pandian Bothi Raja, Ahmad Kaleem Qureshi, Afidah Abdul Rahim, Khalijah Awang, Mat Ropi Mukhtar, and Hasnah Osman “Indole Alkaloids of *Alstoniaangustifolia* var. *latifolia* as Green Inhibitor for Mild Steel Corrosion in 1 M HCl Media *JMEPEG*, 22 (2013) 1072–1078.
- Pandian Bothi Raja, Evaluation of Green Corrosion Inhibition by Alkaloid Extracts of *Ochrosiaoppositi* folia and Isoreserpiline against Mild Steel in 1 M HCl Medium, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 10582–10593
- Pandian Bothi Raja, Mehran Fadaein Asab, Ahmad Kaleem Qureshi, Afidah Abdul Rahim,, Hasnah Osman, Marc Litaudon and Khalijah Awang, “Evaluation of Green Corrosion Inhibition by Alkaloid Extracts of *Ochrosiaoppositifolia* and Isoreserpiline against Mild Steel in 1 M HCl Medium” *Ind., Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 10582–10593.
- Pandian, Bothi Raja; Mathur Gopalakrishnan Sethuraman,” *Solanum Tuberosumas* an Inhibitor of Mild Steel Corrosion in Acid Media, ”*Iran. J. Chem. Eng.*, 28 (2009) 77-84.
- Patchaiah Kalaiselvi , Subbiah Chellammal, Seeni Palanichamy, Gopalan Subramanian,” *Artemisia pallens* as corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium”, *Materials Chemistry and Physics*,120 (2010) 643–648.
- Patricia E. Alvarez M. VictoriaFiori-Bimbi AdrianaNeske Silvia A. Brandán Claudio A.Gervasi, *Rollinia occidentalis* extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* , 58, (2018) 92-99
- Paul Ocheje Ameh, A Comparative Study of the Inhibitory Effect of Gum Exudates from *Khayasenegalensis* and *Albiziaferruginea*, on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium, *International Journal of Metals*, 1 (2015) 13.
- Pedro Mena , Martina Cirlini , Michele Tassotti , Kelli A. Herrlinger , Chiara Dall’Asta and Daniele Del Rio , *Phytochemical Profiling of Flavonoids, Phenolic Acids, Terpenoids,*



- and Volatile Fraction of a Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) Extract, *Molecules*, 21 (2016) 1576.
- Pinky Sisodia and S. Khalid Hasan, Anti- Corrosion Ability of Aqueous Extract of Waste Sakhu (*Shorea Robusta*) Leaves , *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)*, 3 (2014).
- PRIOR R L., WU X., SCHAICH K.,. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements . *Agric. Food Chem.*, 53 (2005) 4290-4302.
- Pruthviraj.R.D., Prakash.C.H, B.V.Somasheklariah, Mild Steel Corrosion Inhibition by Plant Extract in 0.1 M Hydrochloric Acid Solution, *Scholars Journal of Engineering and Technology*, 1 (2013) 169-171
- Putilova L.N., Balezin S.A., Barranik V.P., *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New-York, 196 (1960).
- Quraishi M. A., Singh A., Kumar Singh V., Kumar Yadav D.and Kumar Singh A., Green Approach to Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid and Sulphuric Acid Solutions by the Extract of *Murraya koenigii* Leaves, *Materials Chemistry and Physics*, 122, (2010) 114-122.
- Quraishi M.A., Dileep Kumar Yadav and Ishtiaque Ahamad, Green Approach to Corrosion Inhibition by Black Pepper Extract in Hydrochloric Acid Solution, *The Open Corrosion Journal*, 2 (2009) 56- 60.
- RADOVICI O. In : *Proceedings of the 2nd European Symposium of Corrosion. Inhibitors*,Ann. Univ. Ferrara (ITALIE), (1965) 178.
- Riggs L. O. Jr. and Hurd T. J.,Temperature coefficient ofcorrosion inhibition, *Corrosion*, 23 (1967) 252–260, .
- Saidi N., Elmsellem H., Ramdani M., Chetouani A., Azzaoui K., Yousfi F., Aouniti A.and Hammouti B., Using pectin extract as eco-friendly inhibitor for steel corrosion in 1M HCl media, *Der Pharma Chemica*, 7 (2015) 87-94

- Sanchez-Moreno C, Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. *Int J Food Sci Technol.*, 8 (2002) 121–37
- Saratha R., Priya S.V. and Thilagavathy P., Investigation of Citrus aurantiifolia leaves extract as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCL, *E-Journal of Chemistry*,6(2009) 785-795.
- Satapathy AK, Gunasekaran G, Sahoo SC, Kumar A, Rodrigues PV Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution. *Corr Sci*, 51 (2009) 2848-2856
- Saviour Umoren , Ime Bassey Obot, Zuhair Gasem & Nurudeen Adewale Odewunmi (2014): Experimental and Theoretical Studies of Red Apple Fruit Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solution, *Journal of Dispersion Science and Technology*, (2014).
- Schmid G.M, Huang H.J, Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4, 7-diphenyl -1, 10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel, *corrosion Science*, 20 (1980) 1041-1057.
- Selme P. ; *Le microscope électronique* ; Presses universitaires de France Paris (1970) 126.
- Shivapura Subbapa Shivakumar and Kikkeri NarasimhaShetty Mohana, Ziziphusmauritiana leaves extracts as corrosion inhibitor for mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl solutions, *European Journal of Chemistry*,3 ( 2012) 426-432.
- Singh D.D.N., Singh M.M., Chaudhary R.S., Agarwal C.V., Inhibition and polarization studies of some substituted urea compounds for corrosion of aluminum in nitric acid, *Electrochim. Acta.*, 26 (1981) 1051–1056.
- Siva kumar P. R., Srikanth A. P., Anticorrosive activity of Santalum album leaves extract against the corrosion of mild steel in acidic medium, *International Journal in Physical & Applied Sciences*, 03 (2016).
- Solmaz R., Kardaş G., Yazıcı B., Erbil M., Adsorption and Corrosion Inhibitive Properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on Mild Steel in Hydrochloric Acid Media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312 (2008) 7-17.

- Srinivasulu A., Kasthuri P.K. and Koteswar Rao B., Inhibition Effect Of Eco-Friendly Extract Of *Acalypha Indica* On Dissolution Of Mild Steel In Hydrochloric Acid Medium, *Asia Pacific Journal Of Research*,(2014)
- Subha R.and Saratha R., Corrosion Mitigation of low Carbon Steel in Hydrochloric acid Medium by *Tagetes erecta* Stem Extract, *Research Journal of Chemical and Environmental Sciences*,4 (2016) 19-26.
- Subir Paul and Bikash Kar, Mitigation of Mild Steel Corrosion in Acid by Green Inhibitors: Yeast, Pepper, Garlic, and Coffee , *International Scholarly Research Network, ISRN Corrosion*, 1 (2012) 8.
- Suzuki T., Nishihara H., Aramaki K., The synergistic inhibition effect of octylmercaptopropionate and 8-quinolinol on the corrosion of iron in an aerated 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *corrosion science*, 38 (1996) 1223-1234
- Talati J. D. and Gandhi D. K., N-heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in hydrochloric acid” *Corros. Sci.*, 23 (1983) 1315.
- Taleb H. Ibrahim<sup>1</sup>, and Mohamed Abou Zou, Corrosion Inhibition of Mild Steel using Fig Leaves Extract in Hydrochloric Acid Solution, *International Journal of Electrochemical Sciences*, 6 (2011) 6442 – 6455.
- Touhami F., Aouniti A., Abed Y., Hammouti B., Kertit S., Ramdani A., Elkacemi K., Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 929–940.
- Tsuji N., Nozawa K., Aramaki K., Ultrathin protective films prepared by modification of an N,N-dimethylalkylamine monolayer with chlorosilanes for preventing corrosion of iron. *corrosion Science*, 42 (2000) 1523-1538.
- Vasudha V.G. and Shanmuga Priya K, *Polyalthia Longifolia* as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solution, *Research Journal of Chemical Sciences* , 3(2013) 21-26.
- Vinod Kumar K. P., Sankara Narayanan Pillai M., ReginThusnavis G., Green corrosion inhibitor from seed extract of *Areca catechu* for mild steel in hydrochloric acid medium”, *J Mater Sci.*, 46 (2011). 5208–5215.

- Vinod Kumar K.P., Narayanan Pillai and M.S. G. Rexin Thusnavis, Pericarp of the Fruit of *Garcinia Mangostana* as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium, *Portugaliae Electro chemica Acta*, , 28 (2010) 373-383.
- Volhardt K.P.C. and N.E. Schore ; *Traité de Chimie Organique ; de Boeck and Larcier S.A Bruxelles* (2004).
- Xiang-Hong Li ,Shu-Duan Deng , Hui Fu, Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindl. leaves extract of the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid solution, *J. Appl. Electro chem*, 40 (2010) 1641– 1649.
- Xu F., Duan J., Zang S., Hou B., The inhibition of mild steel corrosion in 1 M hydrochloric acid solutions by triazole derivative. *Mater. Lett.*, 62 (2008) 4072–4074.
- Yurt A., Ulutas S., Dal H., Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 919-925.
- Znini M., Bouklah M., Majidi L., Kharchouf S., Aouniti A., Bouyanzer A., Hammouti B., Costa J., Al-Deyab S.S., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 691 – 704.

# Annexe

## Performance evaluation of a natural and synthetic compound as corrosion inhibitors of API 5L X52 steel in hydrochloric acid media

M. A. Benghalia<sup>a</sup>, C. Fares<sup>a</sup>, A. Khadraoui<sup>b\*</sup>, M. Hadj Meliani<sup>a,d</sup>, I. B. Obot<sup>c</sup>, A. Sorrouc<sup>c</sup>, M. Dmytrakh<sup>e</sup> and Z. Azari<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Laboratory for Theoretical Physics and Material Physics; Department of Process Engineering, Faculty of Technology, Hassiba Ben Bouali University of Chlef, B.P. 151, 02000 Chlef, Algeria.

<sup>b</sup> Laboratory of Chemical Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Technology, University of Blida I, BP 270, Blida 09000, Algeria.

<sup>c</sup> Center of Research Excellence in Corrosion (CoRE-C). King Fahd University of Petroleum & Minerals. P.O.Box 5040, Dhahran 31261, Saudi Arabia

<sup>d</sup> LaBPS, National School of Engineers of Metz, 1 road d'Ars Laquehenxy, CS 65820, 57078 Metz, France.

<sup>e</sup> Karpenko Physico-Mechanical Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Naukova Street, 79060 Lviv, Ukraine.

### Abstract

A comparative study of corrosion protection of pipeline steel API 5L X52 in hydrochloric acid solution was conducted between a synthetic commercial corrosion inhibitor and a green corrosion inhibitor extract from the leaves of *Ruta Chalepensis* (LERC). It has been found that LERC inhibiting ability is quite high and depends strongly on its concentration in the corrosive solution. At an elevated temperature (353K), the LERC inhibitor demonstrates higher effectiveness than the commercial inhibitor. The electrochemical study showed that the LERC inhibitor affects both the anodic and cathodic corrosion reactions. The LERC adsorption mechanism on steel surface was assessed and some thermodynamic parameters of its process were determined.

\* Corresponding author:

[khadraoui.abdelkader@gmail.com](mailto:khadraoui.abdelkader@gmail.com)

Received 24 Apr 2017,

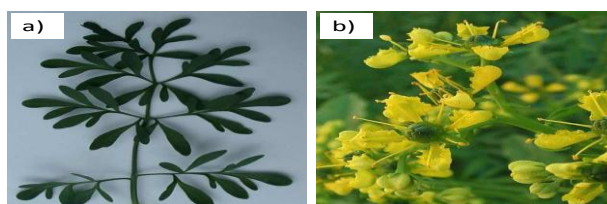
Revised 15 Sept 2017,

Accepted 15 Oct 2017

**Keywords:** Corrosion; Green inhibitors; *Ruta Chalepensis* extract; Acid medium; Adsorption.

## 1. Introduction

The standard procedure for cleaning the pipelines of gas/oil transportation allows the application of hydrochloric acid which can provoke serious corrosion problems [1, 2]. In such cases, the use of inhibitors is the most effective method for the protection of the steel of the pipelines against corrosion in acidic medium. Majority of the commonly used inhibitors are organic compounds containing heteroatoms, such as nitrogen-base materials and their derivatives, sulphur-containing compounds, aldehydes, thioaldehydes and acetylenic compounds containing heteroatoms and lone electron pairs, which allow for adsorption on steel surface [3]. Here it should be noted that some inhibitors used in gas/oil industry contain nitrogen and sulphur functionalities that can induce some harmful impacts on the public health and environment [4-5]. Moreover, these inhibitors are quite expensive. Considering the existing environmental regulations, it can be stated that the development of cheap, non-toxic and environmental-friendly natural products as green corrosion inhibitors is very important and challenging [6-7]. The present work is dedicated to the study of the corrosion protection of pipeline steel API 5L X52 in hydrochloric acid solution using a synthetic inhibitor and the “green inhibitor” extract from leaves of *Ruta Chalepensis* (LERC). The *Ruta Chalepensis*, which has the local name “Fidjel” in Algeria, is an aromatic plant that is used widely in traditional medicine and commonly grow in the humid regions of Algeria (Figure 1).



**Figure 1:** *Ruta Chalepensis* plant: a) Leaves; b) Flowers.

The study consist of two sections: the first one is to make a comparison between the green inhibitor LERC and the commercial inhibitor at two temperatures: 298 and 353K. In the second part we evaluated the LERC adsorption mechanism and some thermodynamic parameters of its dissolution were obtained at the evaluated temperatures within the range: 298 – 353K.

## 2. Experimental

### 2.1. Material

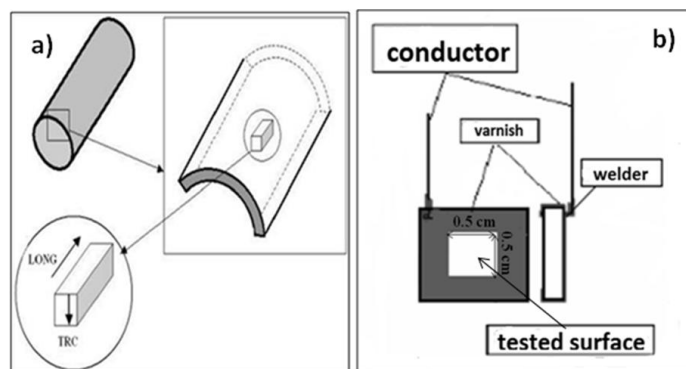
The investigated steel type in this study is the low alloyed pipeline steel of grade API 5L X52, which is the most usable steel type in the existing gas pipelines (Table 1).

**Table 1:** Chemical composition of the API 5L X52 steel (in weight %)

C	Mn	P	Si	Cr	Ni	Mo	S	Cu	Ti	Nb	Al	Fe
0.22	1.22	-	0.24	0.16	0.14	0.06	0.04	0.19	0.04	<0.05	0.32	Bal.

### 2.2. Preparation of specimens

The specimens were manufactured with a real pipe (Figure 2a). The steel samples were pre-treated prior to the experiments by grinding them with emery silicon papers up to 1800 grade; rinsed with distilled water, degreased in ethanol, washed again with bi-distilled water and finally dried at room temperature prior to use. The exposed surface area to the electrolyte was 0.25 cm<sup>2</sup> (Figure 2b).



**Figure 2:** Samples preparation: a) - specimens' geometry and orientation regarding the initial pipeline plate b) - exposed surface area for electrochemical tests.

## 2.3. Solutions preparation

### 2.3.1. Preparation of the basic solution

The basic (blank) corrosive medium was 1M HCl solution, which was prepared by diluting of the analytical grade 37% HCl in distilled water.

### 2.3.2. Preparation of LERC and synthetic inhibitors

The natural inhibitors were prepared by boiling 10 g of Ruta Chalepensis dried leaves in 1L of 1M HCl for 10 min. After cooling the solution to room temperature, it was filtered using a Whatman filter paper, and adjusted with 1M HCl to 1L of volume to obtain a stock solution ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ) green inhibitor. The commercial inhibitor formulation was received from a petrochemical company. For both inhibitors, different concentrations (0.5, 1.2 and 3 g/L) were prepared by diluting the stock solution in the 1M HCl solution.

## 2.4. Electrochemical measurements

The electrochemical tests were carried out using PGP 201 Potentiostat with Volta Master 4 software and a standard three-electrode cell was used for the electrochemical measurements. The large grid of platinum served as a counter electrode (CE) and the saturated calomel electrode (SCE) was used as the reference electrode (RE). The working electrode (WE) was a steel specimen. The procedure of the electrochemical measurement was as follows: after immersing the specimen in the working corrosive medium, the open circuit potential (OCP) was measured until its stabilization achieved (about 1 hour). After that the potentiodynamic polarization curves were obtained under the scan rate of 0.5 mV/s within the range of potentials  $\pm 1000 \text{ mV}$  from OCP. From these curves the values of corrosion current density  $i_{corr}$  were determined for each test conditions. The efficiency of the inhibitors was assessed as:

$$EI_{pol} = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

Where  $i_{corr}$  and  $i_{corr}^{inh}$  are the values of corrosion current density in the absence and presence of inhibitor in the corrosive medium, respectively.

## 2.5. Weight loss measurements

The efficiency of inhibitors was also evaluated by the well-known gravimetric method, which consists of measuring the loss of specimen mass after its exposure to the corrosive medium for a specified time.

The exposed specimens to the corrosive media of different compositions for 6 hours [8] were then cleaned in distilled water and the corrosion products were removed from the metal surface by the immersion in a pickling solution



containing HCl for few seconds. After this, the treated specimens were weighted. The difference in the specimen mass  $\Delta m$  before and after test was used for calculating the inhibitor's efficiency  $EI_g$  according to equation 2:

$$EI_g = \frac{\Delta m - \Delta m^{inh}}{\Delta m} \cdot 100\%, \quad (2)$$

Where  $\Delta m$  and  $\Delta m^{inh}$  are the difference between the specimen mass in the absence and presence of the inhibitor in the corrosive medium, respectively.

### 3. Results and discussion

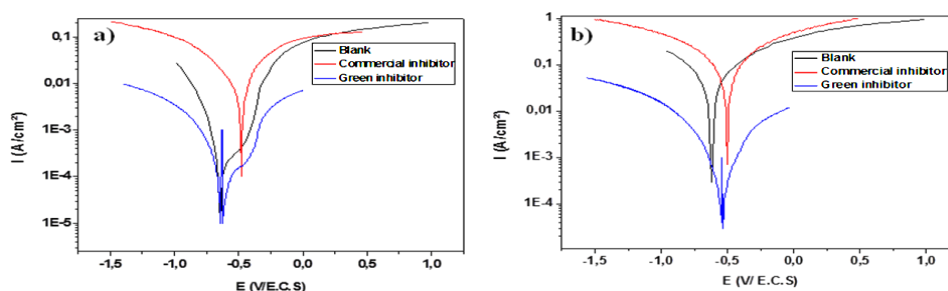
#### 3.1. Comparison between green inhibitor and commercial inhibitor

Based on the obtained polarization curves of the API 5L X52 steel with and without the addition of 0.5g/L of the inhibitors in 1M solution of HCl, it very clear that the commercial inhibitor provides a better inhibition at 298 K temperature comparing to the green inhibitor (Figure 3a). On the other hand, the green inhibitor is observed to show a more significant inhibition than the commercial one at temperature  $T = 353$  K (Figure 3b). Similar polarization curves were obtained for other concentrations of the two inhibitors at two different temperatures and the corresponding corrosion current density  $i_{corr}$  values were determined for each testing condition. These data served as a basic for the calculation of the efficiency of the inhibitors  $EI_{pol}$  according to equation (1). Table 2 summarized these results.

As can be seen in Table 2, both the synthetic and green inhibitors showed a low efficiency at concentration of 0.5 g/L. The commercial inhibitor showed no significant change on its efficiency at higher concentrations for the two studied temperatures. The efficiency of the green inhibitor is significantly higher than commercial inhibitor at range of concentration between 2 g/L and 3 g/L for the two temperatures. The inhibition efficiency of LERC increases upon increasing the concentration of inhibitor, reaching the maximum value  $EI_{pol} = 91.42\%$  at a concentration  $C_{LERC} = 3$  g/L and at temperature  $T = 298$  K.

**Table 2:** Efficiency  $EI_{pol}$  (%) of green and commercial inhibitor at different their concentrations in corrosive medium.

	Temperatures (K)	Concentrations (g/L)			
		0.5	1	2	3
		Efficiency $EI_{pol}$ (%)			
Commercial synthetic inhibitor	298	31.54	36.68	33.49	25.06
	353	59.28	11.37	9.69	15.26
Green inhibitor LERC	298	25.83	31.25	74.42	91.42
	353	13.34	20.51	67.81	71.92



**Figure 3:** Polarization curves of the API 5L X52 steel with and without addition of 0.5 g/L of the inhibitors in 1M solution of HCl: a)  $T = 298$ K; b)  $T = 353$ K.

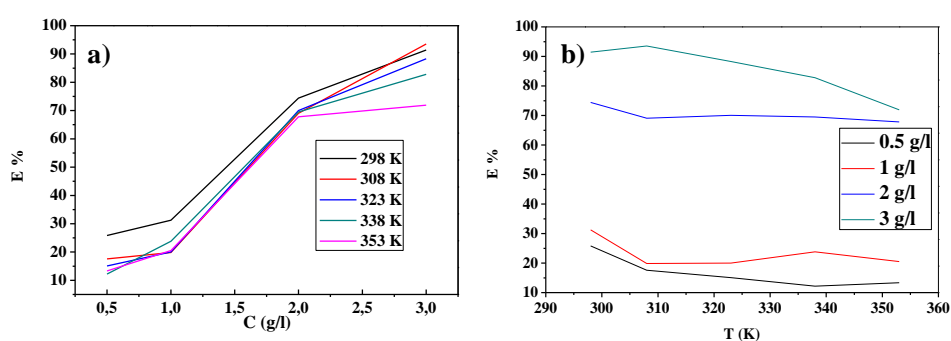
## 3.2 Inhibition mechanism of *Ruta Chalepensis* extract on surface of API 5L X52 Steel in 1M solution of HCl

### 3.2.1. Results of Polarization Measurements

Table 3 contains the values of corrosion potentials  $E_{corr}$ , corrosion current density  $i_{corr}$  and efficiency  $EI_{pol}$  of the inhibitor LERC, which received for steel API 5L X52 at different concentrations of inhibitor and different temperatures of corrosive medium. These data shows a significant decrease in the corrosion current density values  $i_{corr}$  in the presence of inhibitor added to the corrosive medium. At the same time, no visible changes of the corrosion potential  $E_{corr}$  were observed. Therefore, the LERC inhibitor can be classified as a mixed-type inhibitor, and the corrosion inhibition of API 5L X52 steel is occurred by the geometric blocking effect mechanism [9]. The variation of the inhibitor LERC efficiency  $EI_{pol}$  on its concentration in the corrosive medium is given in Figure 4.

**Table 3:** Potential of corrosion  $E_{corr}$ , corrosion current density  $i_{corr}$  and efficiency  $EI_{pol}$  of the inhibitor LERC for different its concentration and temperatures of corrosive medium

	Temp. (K)	$C_{LERC}$ (g/L)				
		Blank	0,5	1	2	3
- $E_{corr}$ (mV)	298	574.4	597	548.9	628.5	551.7
	308	544	594.1	546.1	528.1	527.9
	323	503	598.3	565.6	520.8	562.9
	338	491	600	570.3	516.5	554.9
	353	518.6	556.3	577	524	530
$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	298	2.40 E-1	1.78 E-1	1.65 E-1	6.14 E-2	2.06 E-2
	308	4.75 E-1	3.91 E-1	3.81 E-1	1.47 E-1	3.08 E-2
	323	3.41 E-1	2.89 E-1	2.73 E-1	1.02 E-1	3.99 E-2
	338	1.94 E-1	1.71 E-1	1.48 E-1	5.92 E-2	3.34 E-2
	353	5.84 E-1	5.06 E-1	4.64 E-1	1.88 E-1	1.64 E-1
$EI_{pol}$ (%)	298	-	25.83	31.25	74.42	91.42
	308	-	17.59	19.85	69.06	93.52
	323	-	15.09	20.01	70.03	88.3
	338	-	12.2	23.8	69.5	82.8
	353	-	13.34	20.51	67.81	71.92



**Figure 4:** Inhibition efficiency for API 5L X52 steel in 1 M HCl from polarization measurements against: a) different temperatures b) different inhibitor concentration

### 3.3. Assessment of inhibitor's efficiency based on weight loss measurements

The difference between the specimen mass  $\Delta m$  before and after test was used for evaluating the inhibitor's efficiency  $EI_g$  according to equation (2). Results of this calculation are given in Table 4.

**Table 4:** The inhibitor efficiency  $EI_g$  based on weight loss measurements.

$C_{\text{LERC}}$ (g/L)	Blank	0.5	1	2	3	
T (K)						
	298	8.4058	8.5587	8.3891	8.1785	8.2147
	308	8.1600	8.2570	8.1247	8.1405	8.2028
$m_b$ (g)	323	8.1420	8.1547	8.1965	8.1462	8.2905
	338	8.5240	8.1265	8.4730	8.1305	8.2427
	353	8.2871	8.2147	8.2147	8.1789	8.2765
$\Delta m$ (g)	298	0.0512	0.0405	0.0379	0.0190	0.0117
	308	0.1747	0.1386	0.1356	0.0504	0.0219
	323	0.2566	0.2084	0.1921	0.1047	0.0390
	338	0.4037	0.3413	0.3224	0.1653	0.0996
	353	0.6782	0.5845	0.5477	0.3034	0.2507
$EI_g$ (%)	298		20.90	25.98	62.89	77.15
	308		20.66	22.38	71.15	87.46
	323		18.78	25.14	59.20	84.80
	338		15.46	20.14	59.05	75.33
	353		13.82	19.24	55.26	63.04

It can be seen clearly from table 4 that the efficiency of inhibitor LERC increases upon increasing its concentration in 1M HCl solution. The highest value of the parameter  $EI_g = 87.46\%$  corresponds to the conditions:  $C_{\text{LERC}} = 3$  g/l and  $T = 308$  K. It should be noted here that these results are in a good agreement with the conclusion received from the polarization measurement.

### 3.4. Effect of temperature

It is important to also clarify in this study the temperature effect on the efficiency of LERC inhibitor. Below some considerations are presented for inhibitor concentration  $C_{\text{LERC}} = 3$  g/l in 1M HCl solution with using the known equations:

$$i_{\text{corr}} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

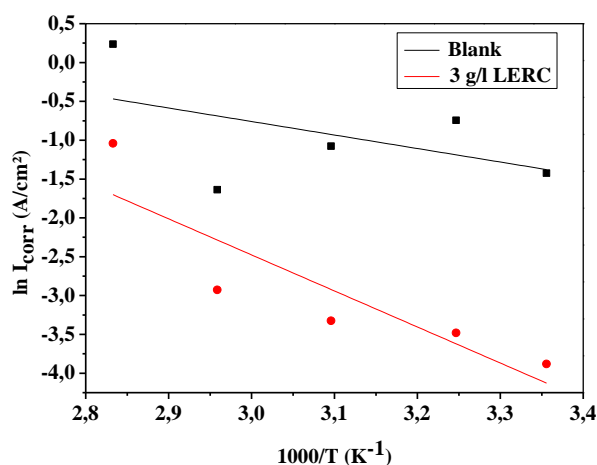
$$i_{\text{corr}} = \frac{RT}{N \cdot h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{RT}\right) \quad (4)$$

where  $i_{\text{corr}}$  is the corrosion current density (see Table3); A is the Arrhenius factor;  $E_a$  is the apparent activation corrosion energy; N is the Avogadro number; h is the Plank's constant;  $\Delta S_a$  and  $\Delta H_a$  are the enthalpy and the entropy changes of activation corrosion energy for the transition state complex; R is the molar gas constant.

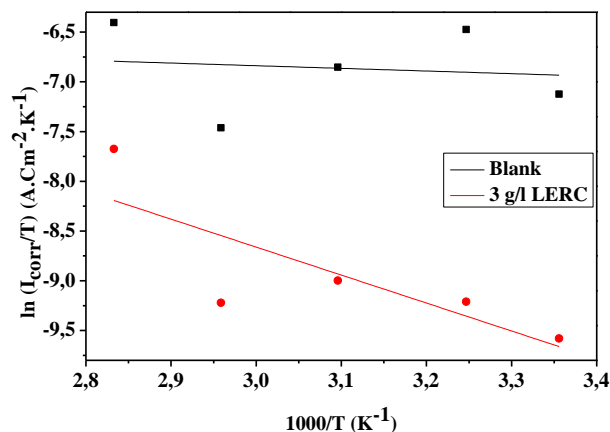
The apparent activation energy values were determined from the slopes of the plots presented in figures 5 and 6. Straight lines were obtained with a slope of  $(-\Delta H_a/R)$  and an intercept of  $\ln [(R/N.h + \Delta S_a/R)]$  from which the values of  $\Delta H_a$  and  $\Delta S_a$  were calculated respectively (table 5). Effect of temperature results depicts clearly that there is an increase of the activation energy in the presence of 3 g/L LERC inhibitor in the corrosive medium. At the same time the increase in the temperature leads to a decrease in the inhibition efficiency that can be explained by phenomenon of physical adsorption/desorption of inhibitor molecules on the steel surface [10]. At higher temperatures, the process of desorption intensifies and the appearance of active metal surface is expected. The  $\Delta H_a$  and  $\Delta S_a$  values vary in the same way with the inhibitor concentration. The positive sign of  $\Delta H_a$  reflects the endothermic nature of the melting process of dissolution and high values in the presence of LERC suggest slow dissolution of melting. Negative values of entropy  $\Delta S_a$  imply that the rate determining step during the complex formation of the activation process is an association rather than dissociation, meaning that there is decrease in disorder from the reactants to the activated complex [11].

**Table 5:** The values of  $E_a$ ,  $\Delta H_a$  and  $\Delta S_a$  for API 5L X52 steel in 1M HCl solution at the absence and the presence of 3 g/L of LERC inhibitor.

Inhibitor	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Blank	14.46	2.22	-247.75
3 g/L LERC	38.58	23.37	-199.45



**Figure 5:** Arrhenius plot in the form of  $\ln (i_{corr}/T)$  versus temperature ( $1/T$ ).



**Figure 6:**  $\ln W/T$  versus  $1/T$  for steel dissolution in 1 M HCl in the absence and presence of 3 g/L LERC.

### 3.5. Evaluation of inhibitor adsorption on steel surface

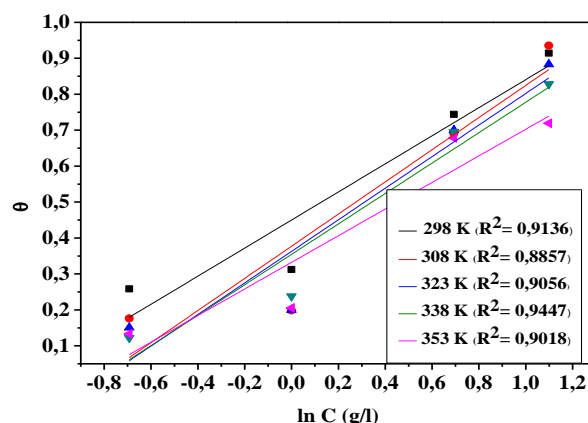
It is known that the degree of metal surface covered by the inhibitor  $\theta$  is the most useful parameter for the study of the adsorption behaviour of the inhibitor. This parameter depends on the corrosion rate (corrosion current) and therefore it can be obtained from the polarization data as [12]:

$$\theta = E_{pol}/100 \quad (5)$$

For our considerations, it is important to establish the relationship between  $\theta$  and inhibitor concentration  $C$  in the corrosive medium. With this aim, we have tried to fit  $\theta$  values to the corresponding adsorption isotherms: Frumkin [13], Langmuir [14] and Temkin [15, 16]. Here, the value of correlation coefficient  $R^2$  was used to determine the best-fit adsorption isotherm. It has been found that Temkin adsorption isotherm is the most appropriate isotherm for the description of our results (Fig.7) and the relation between the parameter  $\theta$  and inhibitor concentration  $C$  can be presented by following equation:

$$\theta = \frac{LnK}{f} + \frac{ln C}{f} \quad (6)$$

Where  $C$  in the LERC inhibitor concentration,  $\theta$  is the degree of surface covered by the inhibitor,  $K$  is the adsorption equilibrium constant and  $f$  is the molecular interaction constant.



**Figure 7:** Temkin adsorption isotherms for the LERC inhibitor on the surface of API 5L X52 steel in 1M HCl solution at different temperatures.

The equilibrium adsorption constant ( $K$ ) is determined from the adsorption isotherm and can be used to find the Gibbs free energy of adsorption ( $\Delta G_{ads}$ ):

$$K = \frac{1}{55.5} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (7)$$

Where 55.5 is the concentration of water in  $\text{mol dm}^{-3}$ ;  $R$  is the molar gas constant;  $T$  is the absolute temperature [17]. The summarized data on the LERC inhibitor behaviour on the surface of APIX52 steel in 1M HCl solution are given in Table 6. The reported results in the table indicate that  $K_{ads}$ , whose values indicate the binding power of the inhibitor to the metal surface, is seen to decrease with increasing temperature. Such behavior can be interpreted on the basis that the increase in the temperature resulted in the desorption of some adsorbed constituents of the extracts on the metal surface and this is consistent with the proposed physisorption mechanism. The large negative value of  $\Delta G_{ads}$  implies that the adsorption of LERC on the steel surface is feasible from the thermodynamics point of view and it indicates that the inhibitor is strongly adsorbed on the metal surface. The adsorption of 1M HCl on the API 5L X52 steel could be mainly attributed to the physisorption process, because the values of the free energy of adsorption, are between  $-12.3$  and  $-14.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Other thermodynamic parameters, such as the adsorption enthalpy  $\Delta H_{ads}$ , and the

adsorption entropy  $\Delta S_{\text{ads}}$  were also determined. Since  $\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}}$ , the plot of  $\Delta G_{\text{ads}}$  versus T should be a straight line with a slope of  $20.73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Figure 8).

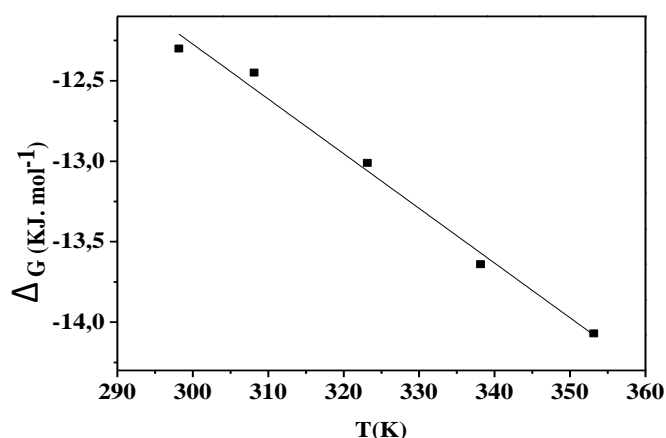
**Table 7:** Thermodynamic adsorption parameters values of the LERC inhibitor on the surface of API X52 steel in 1M HCl solution.

$C_{\text{LERC}}$ (g/L)	$EL_{\text{pol}}$	$\theta$	K	$-\Delta G_{\text{ads}}$ KJ mol <sup>-1</sup>
T = 298K				
0.5	25.83	0.2583	3.17	12.3
1	31.25	0.3125		
2	74.42	0.7442		
3	91.42	0.9142		
T = 308K				
0.5	17.59	0.1759	2.33	12.45
1	19.85	0.1985		
2	69.06	0.6906		
3	93.52	0.9352		
T = 323K				
0.5	15.09	0.1509	2.29	13.01
1	20.01	0.2001		
2	70.03	0.7003		
3	88.3	0.8830		
T = 338K				
0.5	12.2	0.1220	2.31	13.64
1	23.8	0.2380		
2	69.5	0.6950		
3	82.8	0.8280		
T = 353K				
0.5	13.34	0.1334	2.18	14.07
1	20.15	0.2015		
2	67.81	0.6781		
3	72.92	0.7292		
$\Delta S_{\text{ads}}$ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>			20.73	
$\Delta H_{\text{ads}}$ J mol <sup>-1</sup>			-34	

The obtained negative value of  $\Delta H_{\text{ads}}$  confirms the exothermic behavior of the adsorption process of the LERC on the surface of API 5L X52 steel in 1M HCl solution. While, an endothermic adsorption process ( $\Delta H_{\text{ads}} > 0$ ) is attributed unequivocally to chemisorption. An exothermic adsorption process ( $\Delta H_{\text{ads}} < 0$ ) may involve either physisorption or chemisorption or a mixture of both processes [18, 19]. The value of the obtained enthalpy therefore suggests the physical adsorption of inhibitors on the metal surface. Typically, enthalpy of physical adsorption process is lower than

80  $\text{KJmol}^{-1}$ , while the enthalpy of chemisorption process approaches 100  $\text{KJmol}^{-1}$  [20]. The value of the obtained enthalpy suggests a physical adsorption for the inhibitors on the metal surface.

The positive sign of the standard adsorption entropy value  $\Delta S_{\text{ads}}$  suggests that the adsorption of the LERC is accompanied by desorption of water molecules from the surface. Also, the positive value of  $\Delta S_{\text{ads}}$  means that an increasing in disordering occurred at the interface between the adsorbed inhibitor and the surface of the metal.



**Figure 8:** The Gibbs free energy of adsorption  $\Delta G_{\text{ads}}$  for the LERC inhibitor on surface of API 5L X52 steel as function of temperature.

#### 4. Conclusion

The comparative study of the corrosion protection of pipeline steel API 5L X52 in hydrochloric acid solution with using the synthetic inhibitor and “green inhibitor” – extract from leaves of *Ruta Chalepensis* (LERC) was conducted. The following conclusions can be drawn from our study:

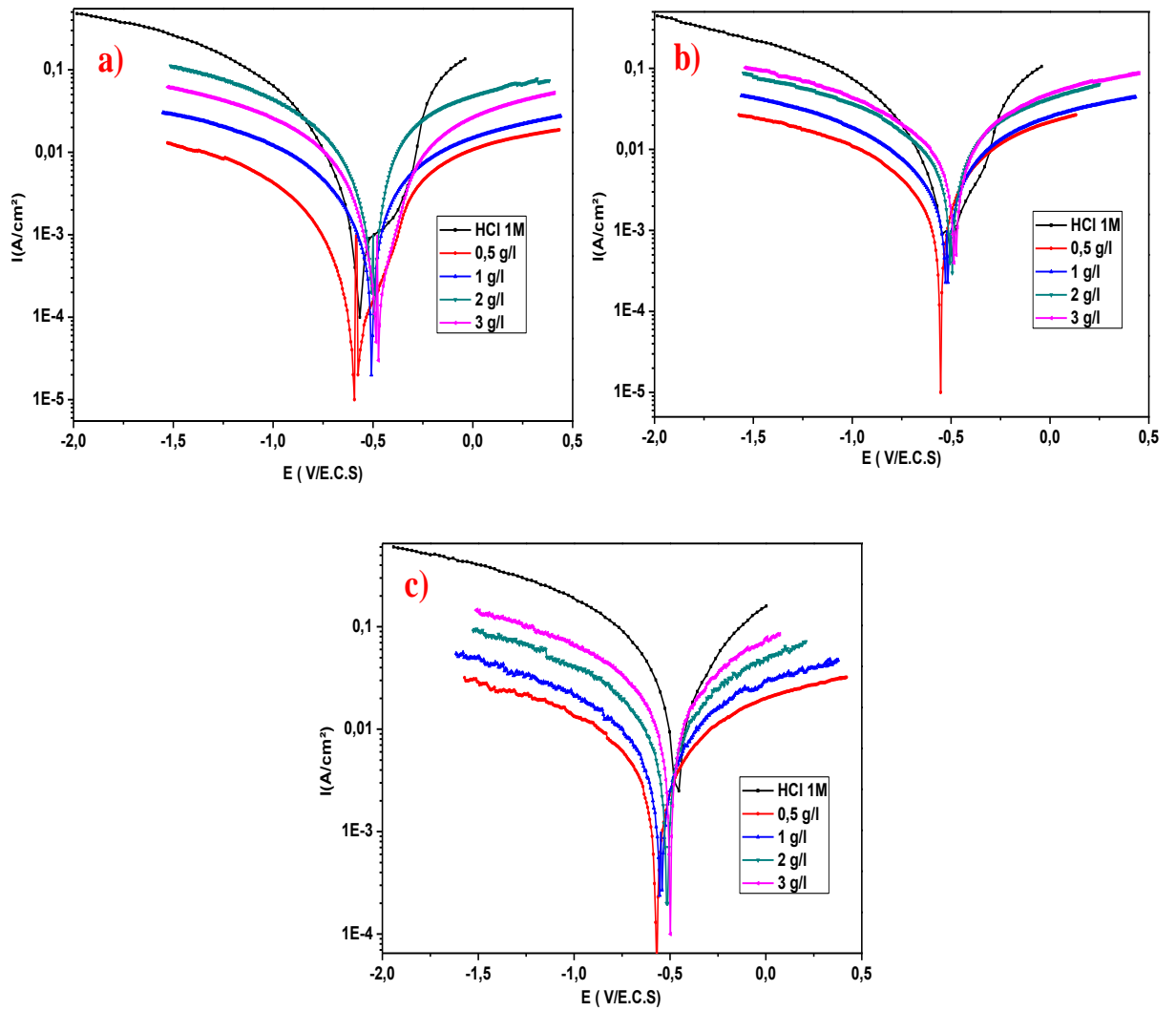
- The LERC inhibiting ability is quite high and depends strongly on its concentration in the corrosive solution. Its inhibition properties are comparable with the synthetic commercial inhibitor.
- At the elevated temperature (308 K), the LERC inhibitor demonstrates higher effectiveness than the commercial inhibitor.
- The electrochemical study showed that the LERC inhibitor affects both the anodic and cathodic corrosion reactions.
- For assessing the LERC adsorption mechanism on steel surface, we found that its adsorption on the surface of API 5L X52 steel follows the Temkin adsorption isotherm.
- The calculated values of the Gibbs free energy of adsorption indicated that LERC inhibitor is physically adsorbed on the steel surface.

The obtained promising results provide the background for recommendation of this green and non-expensive inhibitor for engineering practice.

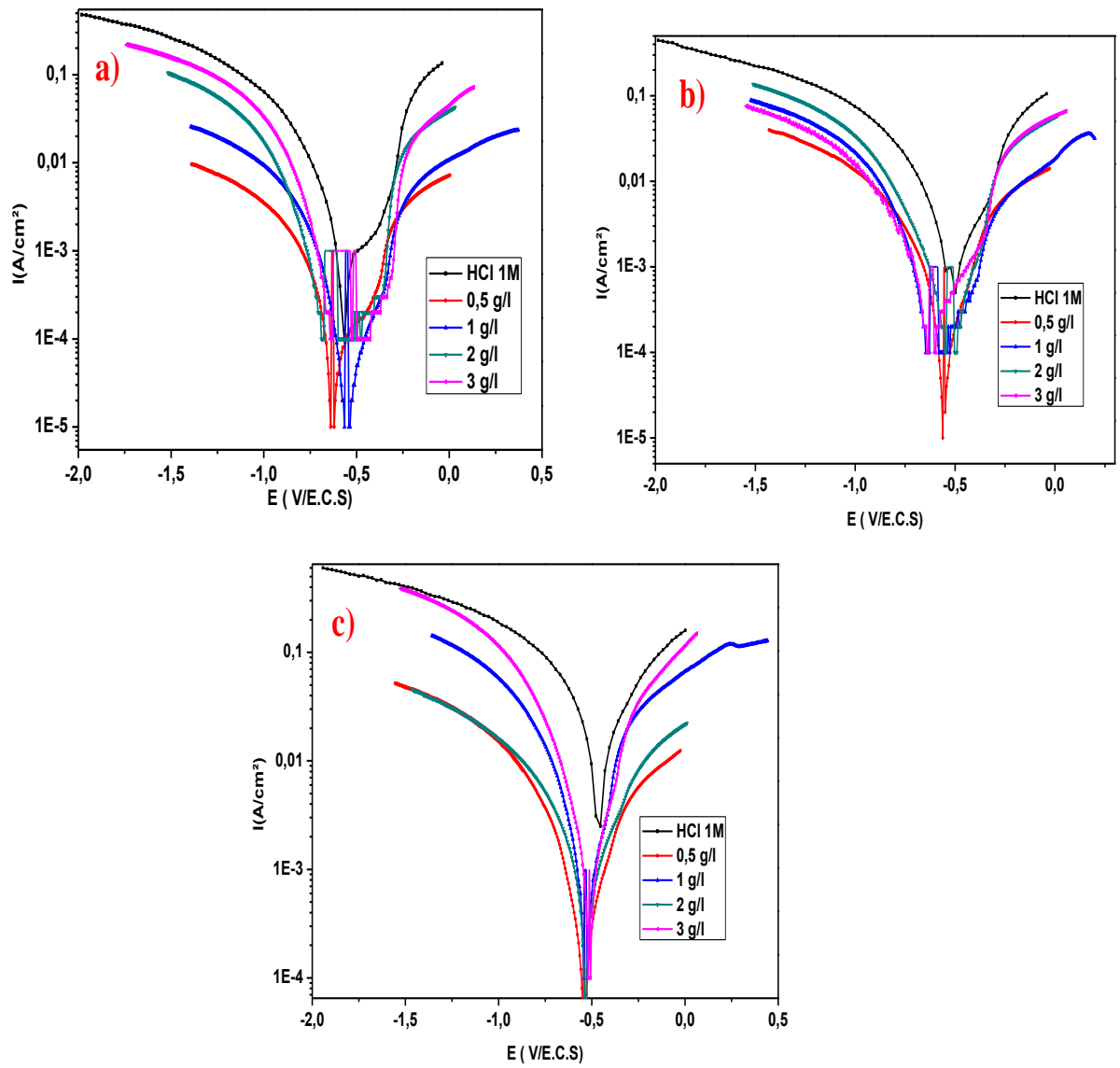
## References

- [1] I. Dehri, M. Ozcan, Mater, J. Chem. Phys. 98 (2006) 316–323.
- [2] M.A. Hegazy, H.M. Ahmed, A.S. El-Tabei, J. Corros. Sci. 53 (2011) 671–678.
- [3] A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Boutoumi, H. Hamitouche, R. Mehdaoui, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 3334-3348.
- [4] E. E. Oguzie, C. K. Enenebeaku, C. O. Akalezi, S. C. Okoro, A. A. Ayuk, E. N. Ejike, J. Colloid Interface Sci., 349 (2010) 283–292.
- [5] I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, J. Corros. Sci. 52 (2010) 198–204.
- [6] H. Al-Sehaibani, J. Mater. Wissen. Werkst. Tech. 31 (2000) 1063.
- [7] A. Khadraoui, A. Khelifa, Res. Chem. Intermed. 39 (2013) 3937-3948.
- [8] M. Bouklah, N. Benchat, A. Aouniti, B. Hammouti, M. Benkaddour, M. Lagrenée, H. Vezin, F. Bentiss, Prog. Org. Coat. 51 (2004) 118-124
- [9] F.S. Souza, A. Spinelli, J. Corros. Sci. 51 (2009) 642-649
- [10] A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Boutoumi, Y. Karzazi, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, Chem. Eng.. Commun. 203 (2016) 270-277.
- [11] A. Khadraoui, A. Khelifa, M. Hadjmeliiani, R. Mehdaoui, K. Hachama, A. Tidud, Z. Azari, I.B. Obot, A. Zarrouk, J. Mol. Liq. 216 (2016) 724–731
- [12] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, J. Corros. Sci. 47 (2005) 385.
- [13] A. Chetouani, B. Hammouti, M. Benkaddour, J. Pigment Resin Technol.33 (2004) 26.
- [14] A.Y. El-Etre, J. Colloid. Interface Sci. 314 (2007) 578.
- [15] E.E. Oguzie, Y. Li, F.H. Wang, J. Corros. Sci.310 (2007) 90–98.
- [16] P.C. Okafor, C.B. Liu, X. Liu, Y.G. Zheng, F. Wang, C.Y. Liu, F. Wang, J. Solid State Electrochem. 14 (2010) 1367–1376.
- [17] P.C. Okafor, Y.G. Zheng, J. Corros. Sci. 51 (2009) 850–859.
- [18] M.A. Al-Anber, Thermodynamics Approach in the Adsorption of Heavy Metals" in Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases, 1st ed., J.C. Moreno-Pirajan, Ed. Shanghai: InTech, 2011, pp.737-764.
- [19] S.A. Ali, A.M. El-Shareef, R.F. Al-Ghamdi, M.T. Saeed, J. Corros. Sci.47 (2005) 2659–2678.
- [20] A. Khadraoui, A. Khelifa, K. Hachama, H. Boutoumi, B. Hammouti, Res. Chem. Intermed. 41 (2015) 7973-7980.





**Figure :** Courbes de polarisation de l'acier API 5L X52 sans et avec addition de l'inhibiteur à partir de l'extrait de *Romarin* en milieu HCl à différentes températures a) 24°C, b) 50°C et c) 80°C.



**Figure :** Courbes de polarisation de l'acier API 5L X52 sans et avec addition de l'inhibiteur à partir de l'extrait de *Ruta chalepensis* en milieu HCl à différentes températures a) 24°C, b) 50°C et c) 80°C.