

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA- JIJEL**

**Faculté des Sciences Exactes et informatique**

**Département de Chimie**



**Mémoire de fin d'études  
En vue de l'obtention du diplôme de Master II**

**Filière : Chimie**

**Option : Chimie des matériaux**

**Inhibition de la corrosion d'un acier en milieu acide par les extraits  
d'une plante médicinale.**

Présenté par :

- Ramzi SALEM
- Khaled FELOUAT

Soutenue le : 25/06/2023

Devant le jury composé de :

<b>M<sup>r</sup>. Bilel MEZHOUD</b>	<b>MCB.</b>	<b>UNIVERSITE DE JIJEL</b>	<b>PRESIDENT</b>
<b>M<sup>me</sup>. Farida BOUCETTA</b>	<b>MCB.</b>	<b>UNIVERSITE DE JIJEL</b>	<b>EXAMINATEUR</b>
<b>M<sup>lle</sup>. Nassima BOUTAOUI</b>	<b>MCB.</b>	<b>UNIVERSITE DE JIJEL</b>	<b>CO-RAPPORTEUR</b>
<b>M<sup>me</sup>. Meryem ACILA</b>	<b>MCB.</b>	<b>UNIVERSITE DE JIJEL</b>	<b>RAPPORTEUR</b>

**Promotion :2022/2023**

# Remerciements

Avant tout, nous exprimons notre gratitude envers Dieu Tout-Puissant pour nous avoir accordé la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

Nous tenons tout d'abord à exprimer nos sincères remerciements et notre profonde gratitude à notre rapporteur **M<sup>me</sup>. Meryem Acila**, pour sa contribution inestimable en nous guidant, nous soutenant et nous encourageant tout au long de notre parcours. Sa présence et son expertise ont été d'une importance capitale pour la réussite de notre travail.

Nous exprimons également notre gratitude à **M<sup>lle</sup>. Nassima Boutaoui**, pour l'assistance pratique, soutien moral et encouragement.

Nos remerciements vont également à **M<sup>r</sup>. Bilel Mezhoud** d'avoir fait l'honneur de présider notre jury.

Nous remercions également à **M<sup>me</sup>. Farida Boucetta** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin, nous tenons à remercier chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à notre travail de recherche. Leur soutien, leurs encouragements et leur collaboration ont été d'une importance capitale, et nous sommes reconnaissants pour leur contribution.

**MERCI.....**

## Dédicace

MERCI À DIEU TOUT-PUISSANT QUI NOUS A DONNÉ LA  
FORCE ET LA PATIENCE POUR ACCOMPLIR CE TRAVAIL.

JE DÉDIE CETTE HUMBLE RÉALISATION, PROFONDÉMENT  
EN MÉMOIRE DE MA MÈRE (QUE DIEU LUI FASSE MISÉRICORDE ),  
À MON CHER PÈRE QUE J'APPRÉCIE POUR SA PERSÉVÉRANCE ET  
SON SACRIFICE SANS FIN POUR MOI.

À MES FRÈRES ET SOEURS ET À TOUTE L'HONORABLE FAMILLE.

À TOUS MES AMIS ET PROCHES, À TOUTES LES PERSONNES  
QUI ME CONNAISSENT DE PRÈS OU DE LOIN, JE DIS MERCI.....

Khaled F

# **DÉDICACE :**

**À MA PETITE MAMAN, MON CHER GRAND-PÈRE**

**“ MALGRÉ QU'ILS AIENT QUITTÉ MA VIE, ILS ONT HABITÉ MON CŒUR”**

**À MON CHER PÈRE..., POUR TOUS TES SACRIFICES, TON AMOUR, TA  
TENDRESSE, TON SOUTIEN ET TES PRIÈRES TOUT AU LONG DE MES  
ÉTUDES, JE SUIS RECONNAISSANT DE TOUT MON CŒUR**

**MA CHÈRE SŒUR... POUR SES ENCOURAGEMENTS CONSTANTS ET SON  
SOUTIEN MORAL,**

**A MES CHERS FRÈRES, ..... POUR LEUR APPUI ET LEUR ENCOURAGEMENT,**

**A TOUTE MA FAMILLE, A TOUS MES AMIS(E) POUR LEUR SOUTIEN TOUT AU  
LONG DE MON PARCOURS UNIVERSITAIRE,**

**QUE CE TRAVAIL SOIT L' ACCOMPLISSEMENT DE VOS VŒUX TANT  
ALLÉGUÉS, ET LE FUT DE VOTRE SOUTIEN INFALLIBLE,**

**MERCI D' ÊTRE TOUJOURS LÀ POUR MOI.**

**RAMZI.**

## Liste des abréviations :

**C<sub>inh</sub>** : Concentration en inhibiteur.

**CE** : Contre électrode.

**ET** : Electrodes de travail.

**ECS** : Electrode de référence au calomel saturé.

**OCP** : Potentiel à circuit ouvert.

**M** : Métal.

**HCl** : Acide chlorhydrique.

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

**Z<sub>im</sub>** : Impédance imaginaire.

**Z<sub>re</sub>** : Impédance réelle.

**R<sub>tc</sub>** : Résistance de transfert de charge( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

**R<sub>e</sub>** : Résistance d'électrolyte ou solution( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

**CPE** : élément à phase constante.

**MO** : Microscopie optique

**ppm** : Partie par million.

**n** : Coefficient de transfert de charge.

**$\beta_a$**  : Coefficients de TAFEL anodique

**$\beta_c$**  : Coefficients de TAFEL cathodique

**I<sub>corr.</sub>** : Densité du courant de corrosion( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

**EI** : Efficacité inhibitrice (%)

**$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$**  : Energie d'adsorption libre (KJ/mol)

**K<sub>ads</sub>** : Constante d'équilibre du processus d'adsorption. ( $\text{M}^{-1}$ )

**f** : Fréquence (Hz)

**R<sub>p</sub>** : Résistance de polarisation( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

**E<sub>corr</sub>** : potentiel de corrosion (V/ECS)

**C<sub>dl</sub>** : capacité de la double couche

**$\theta$**  : taux de recouvrement

## Liste des figures

### Chapitre I

Figure I.1: Diagramme de Pourbaix fer/eau .....	7
Figure I.2: Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion du à la présence d'un inhibiteur de corrosion.....	10
Figure I.3: Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.....	13
Figure I.4: Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte. ....	14

### Chapitre II

Figure II.1: <i>Glycyrrhiza glabra L</i> .....	18
Figure II.2: Appareil Micro-ondes utilisé.....	19
Figure II.3: Montage d'extraction à Reflux .....	20
Figure II.4: Extraction par Ultrason .....	20
Figure II.5: Electrode de travail .....	23
Figure II.6: les solutions inhibitrices.....	23
Figure II.7: Cellule électrochimique .....	24
Figure II.8: Dispositif expérimental pour les tests électrochimiques .....	25
Figure II.9: Microscope optique métallurgique.....	26

### Chapitre III

Figure III.1: Courbes d'étalonnage d'acide gallique à $\lambda=765$ nm.....	29
Figure III.2: Courbe d'étalonnage de la quercétine à $\lambda=430$ nm .....	30
Figure III.3: teneur en polyphénols et flavonoïdes de différents extraits.....	31
Figure III.4: suivi du potentiel libre en fonction du temps de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait à Reflux à différents concentrations.....	32
Figure III.5: suivi du potentiel libre en fonction de temps de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait de l'ultrason à différentes concentrations. ....	33

Figure III.6: suivi du potentiel libre en fonction du temps de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence d'extraits de Micro-ondes à différents concentrations. ....	33
Figure III.7: Courbes de polarisation de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait à Reflux à différentes concentrations. ....	34
Figure III.8: Courbes de polarisation de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait par Ultrason à différentes concentrations. ....	35
Figure III.9: Courbes de polarisations de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait par Micro-ondes à différentes concentrations. ....	35
Figure III.10: Diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait à Reflux à différentes concentrations. ....	38
Figure III.11: Diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait par Ultrason à différentes concentrations. ....	38
Figure III.12: Diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait par Micro-ondes. ....	39
Figure III.13: Circuits équivalents utilisé pour modéliser les comportement de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence des extraits à différentes concentrations. ....	40
Figure III.14: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier immergé dans 1M HCl en présence des différents extraits à 25 °C. ....	43
Figure III.15: Micrographies avec traitement d'image par le logiciel Image J ,traduisant l'effet de l'extrait obtenu par Reflux sur l'état de surface de l'acier immergé dans 1M HCl : (a) en absence de l'extrait , (b)en présence de l'extrait. ....	45
Figure III.16: Comparaison entre EI% déterminée par les courbes de polarisation, les diagrammes de Nyquist pour les différents extraits à différentes concentrations. ....	47

## Liste des tableaux

Tableau I.1. Facteurs de corrosion .....	4
Tableau II.1. Analyse chimique du matériau étudié.....	22
Tableau III.1. Rendement des extraits de la plante .....	28
Tableau III.2. Teneur en polyphénols dans différents extraits. ....	29
Tableau III.III.3. Teneur en flavonoïdes dans différents extraits. ....	30
Tableau III.4. Paramètres électrochimique et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 1M avant et après addition des tr extraits à différents concentrations. ....	36
Tableau III.5. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence des extraits à différentes concentrations. ....	41
Tableau III.6: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des extraits sur l'acier à 25°C. ....	44

# SOMMAIRE

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
Références bibliographiques.....	3
<b>ChapitreI:.....</b>	<b>Etude bibliographique</b>
I.1. Généralités sur la corrosion .....	4
I.1.1. Définition de la corrosion : .....	4
I.1.2. Les facteurs de corrosion : .....	4
I.1.3. Les formes de corrosion : .....	5
I.1.3.1. Corrosion uniforme : .....	5
I.1.3.2. La corrosion localisée : .....	5
I.1.3.2.1. Corrosion galvanique .....	5
I.1.3.2.2. Corrosion par piqure : .....	5
I.1.3.2.3. Corrosion sous contrainte : .....	5
I.1.3.2.4. Corrosion caverneuse : .....	5
I.1.4. Stabilité et corrosion de l'acier : .....	6
I.1.4.1. Mécanisme d'oxydation de l'acier en milieu acide : .....	6
I.1.4.2. Diagramme d'équilibre de Pourbaix pour le fer : .....	7
I.2. Protection contre la corrosion .....	8
I.3. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion.....	8
I.3.1. Définition .....	8
I.3.2. Propriétés.....	8
I.3.3. Classement des inhibiteurs .....	8
I.3.3.1. La nature de l'inhibiteur .....	8
I.3.3.1.1. Inhibiteurs inorganiques (minéraux) .....	8
I.3.3.1.2. Les inhibiteurs organiques .....	9
I.3.3.2. Par réaction partielle .....	9
I.3.3.2.1. Inhibiteurs anodiques .....	9
I.3.3.2.2. Inhibiteurs cathodiques .....	9
I.3.3.2.3. Inhibiteurs mixtes .....	9
I.3.3.3. Par mécanisme réactionnel .....	10

I.3.3.3.1. Les inhibiteurs agissant par passivation .....	10
I.3.3.3.2. Les inhibiteurs agissant par précipitation .....	10
I.3.3.3.3. Les inhibiteurs agissant par adsorption .....	10
I.4. Type d'adsorption.....	11
I.4.1. L'adsorption physique.....	11
I.4.2. L'adsorption chimique .....	11
I.5. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles.....	11
I.6. Méthodes électrochimiques d'évaluation de la corrosion .....	12
I.6.1. Méthodes stationnaires .....	12
I.6.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) .....	12
I.6.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamique .....	13
I.6.2. Méthodes transitoires .....	14
I.6.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....	14
I.7. Analyse de la surface par microscopie optique .....	15
Références bibliographique.....	16

## **ChapitreII: .....Approche expérimentale**

II.1. Présentation de l'espèce <i>Glycyrrhiza glabra L.</i> .....	18
II.2. Récolte du matériel végétal .....	19
II.3. Extraction de la matière végétale.....	19
II.3.1. Extraction assistée par micro-ondes .....	19
II.3.2. Extraction par reflux.....	20
II.3.3. Extraction assistée par ultrasons .....	20
II.4. Dosage des polyphénols totaux et flavonoïdes.....	21
II.4.1. Détermination de la teneur en polyphénols totaux.....	21
II.4.2. Détermination de la teneur des flavonoïdes .....	21
II.5. Évaluation de l'activité anticorrosive des extraits.....	22
II.5.1. Matériau d'étude et élaboration des électrodes.....	22
II.5.2. Préparation du milieu électrolytique .....	23
II.5.3. Les inhibiteurs testés .....	23

II.5.4. Cellule électrochimique.....	24
II.5.5. Tests électrochimiques .....	25
II.5.5.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP).....	25
II.5.5.2. Courbes de polarisation potentiodynamique.....	25
II.5.5.3. Mesures des impédances électrochimiques.....	25
II.6. Analyses de surface par microscopie optique.....	26
Références bibliographiques.....	27

### **Chapitre III:.....Résultats et discussion**

III.1. Rendement d'extraction.....	28
III.2. Analyse quantitative de composés phénolique .....	28
III.2.1. Dosage des polyphénols .....	28
III.2.2. Dosage des flavonoïdes .....	30
III.3. Etude électrochimique .....	32
III.3.1. suivi du potentiel en circuit ouvert :.....	32
III.3.2. Les courbes de polarisation :.....	34
III.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) : .....	37
III.4. Isotherme d'adsorption .....	42
III.5. Analyse de la surface :.....	45
Références bibliographiques.....	48

### **Conclusions et perspectives.....51**

# INTRODUCTION GENERALE

---

### INTRODUCTION GENERALE :

La corrosion est un phénomène courant qui affecte de nombreux matériaux métalliques, entraînant une détérioration de leurs propriétés physiques et chimiques et de la durée de vie des structures métalliques, entraînant ainsi des pertes économiques considérables [1]. En effet, dans la plupart des économies industrialisées, le coût global de la corrosion est estimé à environ 2 à 4% du PIB (Produit Intérieur Brut). Cependant, il est possible d'économiser jusqu'à 20 à 25% de ces pertes en améliorant notre compréhension des causes de la corrosion et en appliquant de manière plus efficace les techniques de protection. [2]

La corrosion des métaux et de leurs alliages, tels que le fer et l'acier, est un problème majeur qui entraîne des défaillances mécaniques des équipements exposés à des milieux acides et alcalins. Cette exposition à des milieux corrosifs peut accélérer le processus de corrosion. Pour contrer cela, diverses méthodes d'inhibition de la corrosion ont été étudiées pour prévenir ou ralentir ce phénomène indésirable. L'utilisation d'inhibiteurs de la corrosion est largement répandue. Ces agents inhibiteurs sont généralement incorporés en faibles concentrations pour diminuer la vitesse de corrosion des métaux et alliages [3]. Néanmoins, la majorité des substances employées comme inhibiteurs de corrosion présentent des désavantages tels que leur caractère toxique, leur incapacité à se dégrader naturellement (non-biodégradabilité) et leur coût élevé de fabrication [1,4]. Face à cette réalité, des recherches sont menées pour identifier des sources alternatives d'inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement. [5]

Dans le cadre des recherches sur les sources biodégradables et durables dans le domaine de l'inhibition de la corrosion, l'utilisation d'extraits de plantes représente une approche prometteuse et intéressante. En effet, les plantes renferment une variété de composés chimiques, tels que les polyphénols, les flavonoïdes et les tanins, qui ont démontré leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion [6].

Parmi les différentes plantes étudiées, la *glycyrrhiza glabra*, communément appelée réglisse, a suscité l'intérêt des chercheurs en raison de ses propriétés inhibitrices potentielles.

Dans le cadre de notre étude, nous nous concentrons spécifiquement sur l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de la *Glycyrrhiza glabra* dans un milieu d'acide chlorhydrique à une concentration 1M. L'objectif principal de cette étude est de déterminer si les extraits de cette plante peuvent offrir une protection efficace contre la corrosion des matériaux métalliques, tels que l'acier doux, dans un environnement corrosif acide.

Pour atteindre cet objectif, nous nous appuyons sur des méthodes d'analyse et d'évaluation couramment utilisées dans la recherche sur l'inhibition de la corrosion. Des méthodes d'analyse électrochimiques stationnaires telles que les courbes de polarisation potentiodynamique et transitoires (les mesures d'impédance électrochimique) seront utilisées pour étudier les propriétés inhibitrices des extraits de *glycyrrhiza glabra*.

Dans ce travail, nous avons suivi un processus méthodique pour évaluer l'efficacité inhibitrice de la *glycyrrhiza glabra* contre la corrosion de l'acier doux dans un milieu d'acide chlorhydrique 1M. Pour ce faire, nous avons divisé notre travail en trois chapitres distincts.

- Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique approfondie. Sur les inhibiteurs de corrosion, les méthodes d'évaluation de la corrosion l'utilisation des extraits de plantes dans l'inhibition de la corrosion.
- Le deuxième chapitre présente en détail les modes opératoires que nous avons suivi. Nous avons décrit les étapes de préparation des extraits et la révélation phytochimique pour quantifier les composés chimiques présents dans les extraits ainsi que les différentes techniques d'analyse pour évaluer l'efficacité inhibitrice.
- Le troisième chapitre est dédié à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Nous avons analysé les données expérimentales relatives à l'efficacité inhibitrice de la *glycyrrhiza glabra* contre la corrosion de l'acier doux dans un milieu d'acide chlorhydrique.

Enfin, nous clôturons par une conclusion générale qui résume les principaux résultats de cette étude

## Références bibliographiques :

- [1] D. LANDOLT, Traité des Matériaux Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, (1993).
- [2] F. Moran « Traitement des eaux » Ecole thématique : Prévention et lutte contre la corrosion, Tome IV, Anglet (2002).
- [3] E. Bardal, Corrosion and protection, London: Springer, 2004.
- [4] P. R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, New York: Mc Graw Hill Handbook, 1999.
- [5] A. Aballe, M. Bethencourt, F. Botana, M. Marcos, CeCl<sub>3</sub> and LaCl<sub>3</sub> binary solutions as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al-Mg alloy in NaCl solutions, Journal of Alloys and Compounds, 323-324 (2001) 855–858.
- [6] A. Khadraoui. Extraction et pouvoir de bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier— thèse de doctorat, Université de Blida 1, (2014).

# Chapitre I

## Etude bibliographique

---

## **Chapitre I: Etude bibliographique**

### **I.1. Généralités sur la corrosion**

#### **I.1.1. Définition de la corrosion :**

La corrosion est définie comme une détérioration des matériaux qui survient à la suite de l'interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des changements dans les propriétés du métal et souvent accompagnée d'une dégradation fonctionnelle (par exemple, altération des propriétés mécaniques ou électriques) selon la NACE (Association Nationale des Ingénieurs de la Corrosion). [1]

#### **I.1.2. Les facteurs de corrosion :**

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

- facteurs définissant les modes d'attaque.
- facteurs métallurgique.
- facteurs définissant les conditions d'emploi.
- facteurs dépendant du temps.

**Tableau I.1.** Facteurs de corrosion

Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs métallurgique	Facteurs définissant les modes d'attaque	Facteurs dépendant du temps
-état de la surface -forme des pièces -solicitations mécanique -emploi d'inhibiteurs -procèdes d'assemblage	-composition de l'alliage -procédé d'élaboration -impuretés -traitement thermiques -traitement mécanique -additions protectrice	-Concentration du réactif -PH du milieu -température	-vieillessement -tensions mécanique -température -modification des revêtements

### **I.1.3. Les formes de corrosion :**

Le processus de La corrosion des métaux peut avoir différentes formes qui sont principalement catégorisées en fonction de l'apparence de la surface corrodée. On distingue :

#### **I.1.3.1. Corrosion uniforme :**

La corrosion uniforme est caractérisée par une altération équivalente et homogène de l'intégralité de la surface métallique exposée à la substance corrosive. Cela provoque une érosion constante et régulière de cette surface en contact avec l'agent agressif. C'est la forme de corrosion qui est la plus courante et qui peut entraîner les dommages les plus considérables.[2]

#### **I.1.3.2. La corrosion localisée :**

Les différentes formes de corrosion localisée sont habituellement dues à la détérioration locale d'une couche protectrice formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant.[3]

Il est possible de rencontrer divers types de corrosion localisée à savoir :

##### **I.1.3.2.1. Corrosion galvanique**

La corrosion galvanique se produit lorsqu'un métal est soumis à une corrosion accélérée en raison de la formation d'une cellule de corrosion avec un conducteur métallique ou non métallique, qui a un potentiel de corrosion plus élevé. [4]

##### **I.1.3.2.2. Corrosion par piqure :**

C'est la dissolution localisée qui se produit sur la surface métallique par certains anions agressifs notamment les chlorure (Cl<sup>-</sup>). Elle implique une attaque localisée dangereuse du métal qui peut conduire à la formation de cavités (fosses).[4]

##### **I.1.3.2.3. Corrosion sous contrainte :**

Lorsqu'un milieu corrosif agit en conjonction avec des contraintes mécaniques, cela peut entraîner une forme de corrosion localisée sous forme de fissures.[5]

Les contraintes de traction peuvent être générées par des charges externes, le travail à froid, les forces centrifuges, la soudure, le traitement thermique ou des changements de température.

#### I.1.3.2.4. Corrosion caverneuse :

Cette forme de corrosion est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des dépôts, des joints ou des crevasses.[6]

#### I.1.4. Stabilité et corrosion de l'acier :

L'acier est un alliage métallique composé principalement de fer et de carbone, avec une teneur en carbone variant de 0,02 à 2%. Selon la norme EN 10027, il existe quatre familles d'acier :

Les aciers non-alliés (au carbone), les aciers faiblement alliés, les aciers fortement alliés (notamment les aciers inoxydables) et les aciers rapides utilisés comme aciers à outils.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la stabilité des aciers.

Parmi ces facteurs, la composition chimique, la microstructure, les traitements thermiques et les conditions environnementales jouent un rôle crucial. Une composition chimique optimisée et une microstructure homogène peuvent améliorer la stabilité et la résistance à la corrosion des aciers doux.

La corrosion de l'acier se produit lorsque sa surface réagit de manière électrochimique ou chimique avec des facteurs environnementaux tels que les acides, l'humidité et l'oxygène. Ce processus implique une électrolyse où la surface métallique libère des électrons dans un électrolyte, comme une couche d'humidité en présence d'oxygène.

Cette réaction électrochimique est due à la tendance des métaux à retourner à leur état naturel. Par exemple, le fer présent dans l'acier a tendance à se transformer en oxyde de fer sous forme de rouille en présence d'air humide.[7]

#### I.1.4.1. Mécanisme d'oxydation de l'acier en milieu acide :

Le processus de corrosion des aciers implique la dissolution du métal au niveau des zones anodiques, où les atomes de métal s'oxydent et deviennent des ions métalliques en solution. Simultanément, au niveau des cathodes, les ions hydrogène dans l'acide sont réduits, conduisant à la libération d'hydrogène. Cette réaction d'oxydation du fer constituant majoritaire de l'acier avec une faible quantité de carbone et des additifs (comme l'aluminium le chrome ..etc.) donc est responsable de son oxydation. En milieu acide, l'oxydation du fer se produit en libérant deux électrons et forme des ions  $Fe^{2+}$ .

Le mécanisme proposé pour cette oxydation :

La réaction anodique :  $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$

La réaction cathodique principale en milieu acide est la réduction des électrons :



Donc L'équation globale de la corrosion de l'acier en milieu acide peut être représentée comme suit :



#### I.1.4.2. Diagramme d'équilibre de Pourbaix pour le fer :

Le diagramme d'équilibre de Pourbaix spécifique au fer illustre les différentes régions de stabilité des composés chimiques du fer en fonction du potentiel électrochimique et du pH. Ces régions représentent les différentes étapes de corrosion et de passivation de l'acier en présence d'eau ou de solutions aqueuses.[8]

Le diagrammes potentiel-pH du système fer-H<sub>2</sub>O à 25°C fait apparaître trois domaines :

- Domaine de corrosion : en solution acide, le diagramme prévoit la dissolution du fer avec la formation d'ions ferreux Fe<sup>2+</sup>.
- Un domaine de passivité : la corrosion du fer permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ces matériaux en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.
- Un domaine d'immunité où la forme la plus stable est le métal.[9]

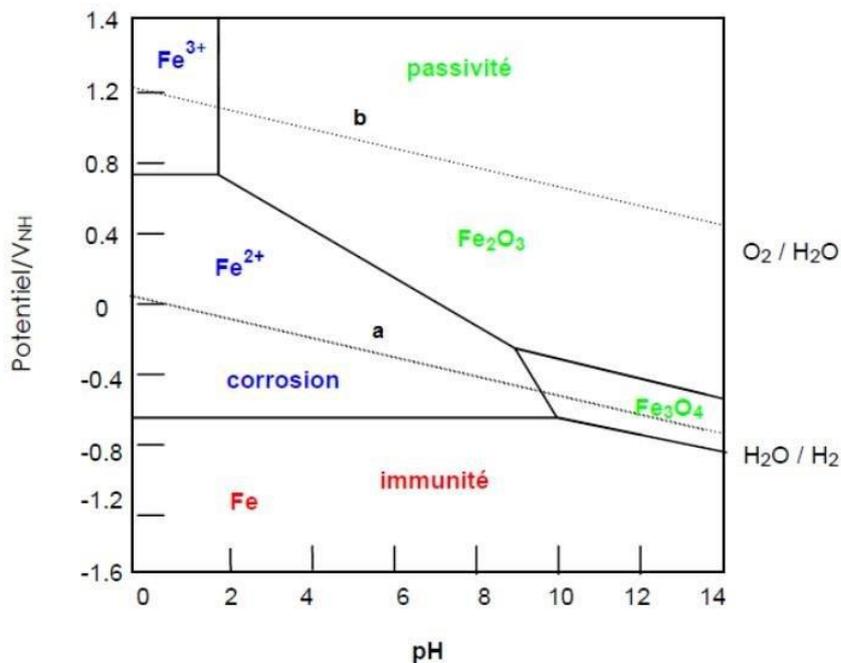


Figure I.1: Diagramme de Pourbaix fer/eau[10]

## **I.2. Protection contre la corrosion**

Pour lutter contre la corrosion, il ne suffit pas de choisir un matériau qui résiste bien à un certain milieu, il faut également penser à toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui pourrait influencer le comportement du système métal/milieu. Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après :

- Traitement de conversion de surface.
- Protection par revêtement
- Protection par les inhibiteurs. [11] [12]

## **I.3. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion**

### **I.3.1. Définition**

La définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) "un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration".[13]

### **I.3.2. Propriétés**

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- être stable en présence d'autres constituants.
- être stable dans le domaine de températures utilisé.
- être efficace à faible concentration.
- être efficace dans les conditions d'utilisation.
- peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.
- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement. [14]

### **I.3.3. Classement des inhibiteurs**

Les inhibiteurs de corrosion sont généralement classés selon :

### **I.3.3.1. La nature de l'inhibiteur**

#### **I.3.3.1.1. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . [15].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

#### **I.3.3.1.2. Les inhibiteurs organiques**

Leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [16]. Ils possèdent au moins un centre actif qui échange des électrons avec le métal, tel que (oxygène, phosphore, soufre...).

### **I.3.3.2. Par réaction partielle**

#### **I.3.3.2.1. Inhibiteurs anodiques**

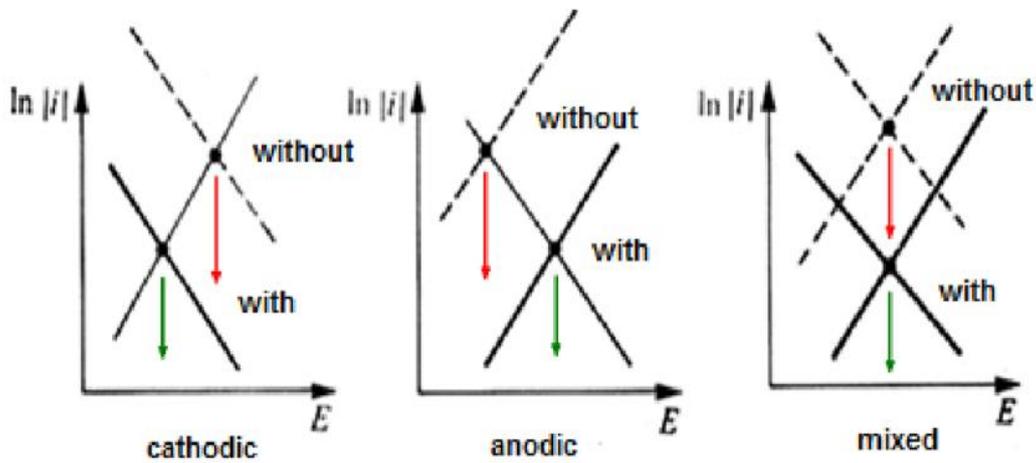
Ils agissent au niveau des sites anodiques microscopiques en diminuant la densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif [17]. L'ajout d'un inhibiteur de corrosion anodique modifie la courbe de polarisation initiale comme indiqué sur la figure I.2.

#### **I.3.3.2.2. Inhibiteurs cathodiques**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

#### **I.3.3.2.3. Inhibiteurs mixtes**

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



**Figure I.2:** Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion[18]

### I.3.3.3.Par mécanisme réactionnel

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.[19]

#### I.3.3.3.1.Les inhibiteurs agissant par passivation

Certains inhibiteurs oxydants, provoquent une passivation spontanée du métal diminuent ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons, qui varient le pH près de la surface métallique.

#### I.3.3.3.2.Les inhibiteurs agissant par précipitation

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique.[17]

#### I.3.3.3.3.Les inhibiteurs agissant par adsorption

Les inhibiteurs agissant par adsorption, ils correspondent en général aux inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal.[20]

La vitesse de corrosion diminue suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.

#### **I.4.Type d'adsorption**

En général, l'adsorption est décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique (physisorption) et chimique (chimisorption). Elle dépend de la charge du métal et de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type de l'électrolyte.[21]

##### **I.4.1.L'adsorption physique**

L'adsorption physique se fait rapidement et nécessite une faible énergie d'activation, pour cela les espèces adsorbées se détachent facilement de la surface. L'augmentation de la température facilite la désorption des molécules d'inhibiteurs.[22]

##### **I.4.2.L'adsorption chimique**

Il est généralement admis que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales « d » insaturées de la surface du métal permettant de former des liaisons de coordination.

Le transfert d'électrons se fait avec les orbitales des molécules organiques ayant des électrons faiblement liés. Comme il peut aussi se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons  $\pi$ . Le transfert est renforcé par la présence d'hétéroatomes avec des paires d'électrons libres.

Le processus de la chimisorption s'effectue lentement et consiste en le transfert de charge ou la mise en commun d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et la surface du métal.[14, 23]

#### **I.5.L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles**

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques vis à vis des êtres humains et de l'environnement.

En conséquence, ces lacunes ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages. Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables.

La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante.

Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs. Aujourd'hui, environ 4468 articles traitent des extraits naturels de plantes comme inhibiteur de corrosion.[24]

## **I.6.Méthodes électrochimiques d'évaluation de la corrosion**

Les méthodes électrochimiques pour évaluer la corrosion peuvent être divisées en deux catégories principales : les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires.

### **I.6.1.Méthodes stationnaires**

#### **I.6.1.1.Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)**

Également désigné par le potentiel d'abondant, de repos ou encore libre. Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif :

D'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.[24]

L'électrode de travail immergée dans un électrolyte et couplée à un à circuit ouvert, développe une différence de potentiel. Cette dernière est mesurée par rapport à cette électrode de référence. Sa valeur peut être déterminée en observant l'évolution du potentiel en fonction du temps  $E = f(t)$ .

Cette mesure est faite avant les expériences électrochimiques, elle permet d'avoir un premier aperçu du comportement de l'électrode en présence d'un milieu corrosif, et d'autre part, elle permet une estimation du temps nécessaire pour atteindre un régime permanent.

### I.6.1.2. Courbes de polarisation potentiodynamique

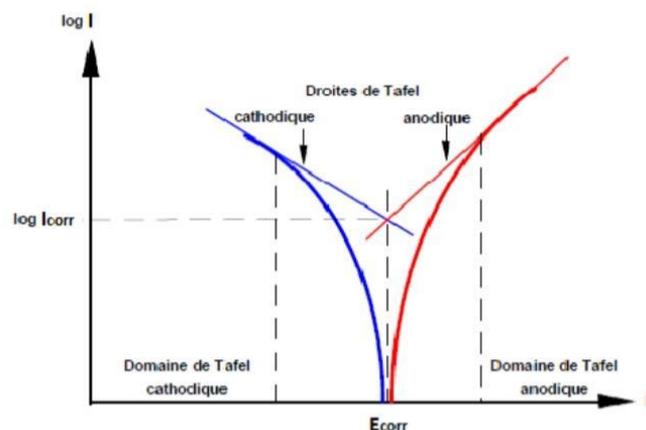
La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique[25]. L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement de métal immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion.

Elle permet aussi de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail. Cependant, il est important de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif. [26]

Elles sont déterminées en appliquant à l'aide d'un potentiostat et avec un montage à trois électrodes (l'électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode CE), un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Cette technique permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte comme : la densité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ) et permet aussi d'appréhender l'éventuelle formation du film inhibiteur.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure I.3).



**Figure I.3:** Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel. [27]

## I.6.2.Méthodes transitoires

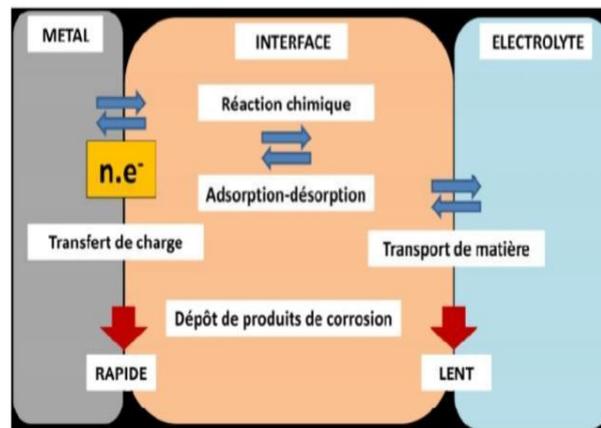
### I.6.2.1.Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance Electrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal solution.[28]

Cette méthode consiste à imposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude, à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis d'analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence.[29]

Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires. Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence (figure I.4).

Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences.[30]



**Figure I.4:** Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

Le SIE permet d'obtenir des informations détaillées sur les caractéristiques la résistance de polarisation, électrochimiques d'un matériau soumis à la corrosion. Les paramètres mesurés incluent qui est liée à la vitesse de corrosion, la capacité de charge, qui reflète les réactions d'adsorption de l'espèce corrosive, la résistance de diffusion, qui indique la mobilité des espèces réactives, et la rugosité de surface, qui peut influencer les processus de corrosion.[31].

### **I.7. Analyse de la surface par microscopie optique**

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en absence et en présence de l'inhibiteur.

## Références bibliographiques

- [1] A . SHORT "Introduction to corrosion and its control corrosion of metals and its prevention what is corrosion ," 2003.
- [2] R. R. Winston and U. Herbert, "'Corrosion and Corrosion Control," ed: USA, 2006.
- [3] F. Dabosi, G. Béranger, and B. Baroux, "Corrosion localisée," in Corrosion localisée: EDP Sciences, 2022.
- [4] D. Landolt, Corrosion and surface chemistry of metals. CRC press, 2007.
- [5] O. Raquet, "Quantitative characterization of initiation and propagation in stress corrosion cracking. An approach of a phenomenological model," CEA Saclay1994.
- [6] T. Meesak and C. J. M. T. P. Thedsuwan, "Corrosion behaviours of stainless steel parts formed by powder metallurgy process," vol. 5, no. 3, pp. 9560-9568, 2018.
- [7] H. Zhang, " "Corrosion behavior of steel in various environments,"" Journal of Materials Engineering and Performance, vol. 22,no,4, pp. 930-940, 2013.
- [8] J. A. Newman, R, "Pourbaix Diagrams for Iron in Aerated Water," Journal of the Electrochemical Society, pp. 626-629, 1958.
- [9] M. Pourbaix and J. S. Burbank, "Atlas D-equilibres électrochimiques," vol. 111, no. 1, p. 14C, 1964.
- [10] S. Chakri, "Understanding the corrosion inhibition mechanisms of c15 steel reinforcements of concrete by biological molecules. ," génie chimique , Université Pierre et Marie curie-paris , 2015.
- [11] G. Koch, M. Brongers, N. Thompson, Y. Virmani, and J. Payer, "Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States," 01/01 2001.
- [12] S. A. Bradford and J. E. Bringas, Corrosion control. Springer, 1993.
- [13] P. Kofstad, "Fundamental aspects of corrosion by hot gases," Materials Science and Engineering :A , vol. 120, pp. 25-29, 1989.
- [14] M. Acila, "Etude de l'efficacité de quelques nouveaux inhibiteurs de corrosion vis-à-vis d'un substrat aluminium,"thèse de doctorat , 2021.
- [15] A. Chibani and M. Boulkroune, "Inhibition de la corrosion du Zinc en milieu acide," thèse de doctorat , 2017.
- [16] C. Fiaud , "Inhibiteurs de corrosion", 1990.
- [17] F. Constantin, "Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement," INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România), 2011.

- [18] I. Hamdani *et al.*, "Bibliographic review on the problem of corrosion and their protection by green inhibitors," *Arabian Journal of Chemical and Environment Researches*, 101-123, 01/01 2018.
- [19] C. Fiaud, C. Lemaitre, and N. Pébère, Paris, "Corrosion et anticorrosion, chapitre 13," 2002.
- [20] D. Landolt, "" Corrosion et Chimie de Surface des Métaux", *Traité des Matériaux*," vol. 12, 1993.
- [21] A. Yaro, A. A. Khadom, and R. K. Wael, "Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid," *Alexander Engineering Journal* , vol. 52, no. 1, pp. 129-135, 2013.
- [22] R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, M. Erbil, "Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media," *Physicochemical, and E. Aspects*, vol. 312, no. 1, pp. 7-17, 2008.
- [23] G. TrabANELLI, "Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor," ed: Marcel Dekker, New York, 1987.
- [24] C. Costs, "Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development," Report FHWA-RD-01-1562001.
- [25] S. Marzorati, L. Verotta, and S. P. Trasatti, "Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes," vol. 24, no. 1, p. 48, 2018.
- [26] V. Asworth, C. Booker, H. Charlton, J. J. C. Fairhurst, and Protection/BM, "A Short Introduction to Corrosion and its Control Corrosion of Metals and its Prevention," 2012.
- [27] E. Nouicer, "Comportement électrochimique des alliages à base de titane dans un milieu aqueux," *Mémoire de Master*, 2004.
- [28] D. Impédance, M. Bautista, Y. Bultel, J.-P. Diard, and S. Walkiewicz, *ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE DU COMPORTEMENT EN FONCTIONNEMENT D'UNE PEFMC*. 2019.
- [29] Y. GASMIA and A. ZABI, "Spectroscopie d'impédance électrochimique Etude et Application," *Mémoire de Master* , 2017.
- [30] N. Bertrand, "Caractérisation électrique, mise en évidence des phénomènes physicochimiques et modélisation fractionnaire des supercondensateurs à électrodes à base de carbone activé," *Université Sciences et Technologies-Bordeaux I*, 2011.
- [31] F. Mansfeld, "Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Study of Corrosion Processes", *J Appl Electrochem* vol. 25, pp 187-202, 1995.

# Chapitre II

## Approche expérimentale

---

## Chapitre II: Approche expérimentale

Dans ce chapitre nous allons décrire les techniques et conditions expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. La première partie est consacrée à la préparation des différents extraits et les dosages des polyphénols et des flavonoïdes. La deuxième partie de ce chapitre traite les différentes méthodes électrochimiques utilisées afin d'évaluer le pouvoir inhibiteurs des extraits de la plante.

### II.1. Présentation de l'espèce *Glycyrrhiza glabra L*

La réglisse, ou *Glycyrrhiza glabra*, est une plante vivace pouvant atteindre une hauteur de 2.5 mètres. Les feuilles sont composées, ramifiées ou alternes, et composées de 4 à 7 feuilles oblongues-elliptiques ou elliptiques.

Les fleurs sont étroites et généralement en forme de papillon, poussant en grappes, axiales, et sont de couleur violette à mauve.

le fruit se présente sous la forme de gousses comprimées ou de cosse, mesurant jusqu' à 1.5 cm de long, droites et avec de longues cavités légèrement entrelacées, contenant généralement de 3 à 5 graines brunes en forme de rein.

La réglisse est une substance plus sucrée que le sucre de la plante. elle peut être consommée sous forme de bonbon, utilisée pour réduire l'amertume de certains médicaments et les adoucir, ou ajoutée à des boissons pour leur donner de la mousse.[1, 2]



Figure II.1: *Glycyrrhiza glabra L*

## II.2. Récolte du matériel végétal

La plante étudiée est récoltée le mois de Mars 2022 des environs de la ville de Jijel. Après la récolte du matériel végétal, nous avons procédé au séchage à température ambiante (20-25°C) pendant environ un mois à l'air libre, jusqu'à la stabilisation de leur masse afin d'éviter d'éventuelles risques d'oxydation des polyphénols et de préserver au maximum l'intégrité des molécules. Ensuite, les échantillons sont récupérés et stockés à l'abri de la lumière et d'humidité.

## II.3. Extraction de la matière végétale

Les procédés d'extraction des composés phytochimiques à partir du matériel végétal représentent une étape préalable à toute analyse phytochimique. Leur grande diversité structurale implique une grande variabilité des propriétés physicochimiques et par conséquent différentes techniques d'extraction et d'isolement sont utilisées. [3]

Dans le cadre de ce travail, trois procédés d'extraction sont réalisés : l'extraction par micro-ondes, par reflux et par ultrason.

### II.3.1. Extraction assistée par micro-ondes

L'extraction assistée par micro-ondes est réalisée en utilisant un appareil domestique caractérisé par micro-ondes de haute fréquence (2,45 GHz) et une gamme de puissance de 200 à 700 W (Fig.II.2).



Figure II.2: Appareil Micro-ondes utilisé.

Un échantillon broyé (1g) est ajouté au solvant (30ml/1g rapport liquide /solide) choisi (EtOH/H<sub>2</sub>O : 70/30). Ensuite, la suspension est transférée dans un récipient scellé approprié pour un réacteur micro-ondes.

L'extraction assistée par micro-ondes est réalisée en chauffant l'échantillon à 500 W puissances pendant 15 min, puis refroidir et filtrer.

### II.3.2.Extraction par reflux

Dans cette méthode en utilisant un montage à reflux (Fig.II.3) qui permet de chauffer le mélange réactionnel jusqu'à l'ébullition sans perte de la matière.



Figure II.3: Montage d'extraction à Reflux

1g de la matière végétale est pesée et ajoutés au solvant (EtOH/H<sub>2</sub>O : 70/30) et des grains de pierre ponce. Ensuite le mélange est transféré dans un ballon monocol (30ml/1g rapport liquide /solide), l'extraction est réalisée en chauffant pendant 15 min puis refroidir et filtrer.

### II.3.3.Extraction assistée par ultrasons

L'extraction assistée par ultrasons consiste à une extraction solide/liquide dans un bain à ultrason dans lequel une sonde à ultrason est immergée. Les ondes utilisées pour cette extraction ont une fréquence de 37 à 80 MHz (Fig.II.4).

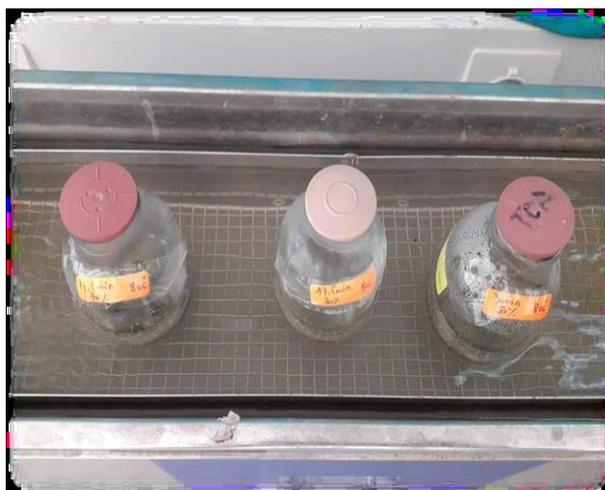


Figure II.4: Extraction par Ultrason

Un échantillon broyé est ajouté au solvant (30ml/1g rapport liquide /solide). L'extraction par ultrason d'une fréquence de 80 MHz est réalisée en chauffant à 80°C pendant 15 min puis refroidir et filtrer.

## II.4. Dosage des polyphénols totaux et flavonoïdes

### II.4.1. Détermination de la teneur en polyphénols totaux

La teneur en polyphénols totaux des extraits de l'espèce étudiée est évaluée spectrophotométriquement selon la méthode de Folin-Ciocalteu[4], avec quelques modifications.

Le folin-Ciocalteu, réactif de couleur jaune est constitué par un mélange d'acide phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) et d'acide phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ). Lorsque les polyphénols sont oxydés, ils réduisent le réactif Folin-Ciocalteu en un complexe ayant une couleur bleue constitué d'oxyde de tungstène et de molybdène.

La coloration bleue produite possède une absorption maximale de 755-770 nm. L'absorbance, par référence à une gamme étalon obtenue avec un acide phénolique (Acide gallique comme référence), permet de déterminer la quantité de polyphénols totaux présents dans notre extrait. La lecture de l'absorbance est réalisée à 765 nm.

#### Protocole

- ✓ On mélange 200 µl d'acide gallique à une concentration de 1mg/ml à 1.5 ml du réactif Folin Ciocalteu dilué au dixième (1/10).
- ✓ Après 5 min, 1.2 ml de carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ , 7%) sont ajoutés.
- ✓ Enfin, le mélange réactionnel est mis à incuber à l'abri de la lumière pendant 120 min.
- ✓ Le complexe coloré est alors quantifié par la lecture de son absorbance à une longueur d'onde de 765 nm[4].
- ✓ Le même protocole est appliqué sur les trois extraits avec une concentration de 1 mg/ml.

La teneur en polyphénols est déduite par extrapolation à partir de la droite d'étalonnage établie à l'aide d'une solution de référence (Acide gallique) à des concentrations allant de 31.25 à 1000 µg/ml. Les résultats sont exprimés en micro-gramme équivalent d'acide gallique par un gramme de matière végétale (µg EAG/ g MV).

### II.4.2. Détermination de la teneur des flavonoïdes

La quantification des flavonoïdes est effectuée par une méthode adaptée, en utilisant le trichlorure d'aluminium anhydre ( $AlCl_3$ ), ce réactif forme avec les groupements hydroxyles du flavonoïde un complexe très stable, de couleur jaune et absorbe à une longueur d'onde de 430

nm[5]. La quantification des flavonoïdes est réalisée par spectrophotométrie UV-Visible avec la quercétine comme flavonoïde standard.

### Protocole

- ✓ Une solution mère du standard (la quercétine) est préparée avec une concentration 1mg /ml.
- ✓ A partir de la solution mère de la quercétine (utilisée comme étalon), on va préparer des solutions filles de différentes concentrations (1.74, 3.47, 6.94, 13.89, 27.78 et 55.55 µg/ml).
- ✓ 1ml de chaque solution de la quercétine étudiés est introduit dans des tubes à essai, suivi de l'addition de 1 ml d'une solution de  $AlCl_3$  (2% préparé dans le méthanol).
- ✓ On laisse reposer dans une chambre noire pendant 10 min[5].
- ✓ Le même protocole est appliqué sur les trois extraits avec une concentration de 1 mg/ml.
- ✓ La lecture de l'absorbance des échantillons à 430 nm a permis de tracer une courbe d'étalonnage de l'étalon utilisé.

## II.5.Évaluation de l'activité anticorrosive des extraits

### II.5.1.Matériau d'étude et élaboration des électrodes

L'analyse chimique par spectrométrie à émission optique, réaliser au niveau de complexe sidérurgique AQS, indique que cet acier présente la composition chimique suivante :

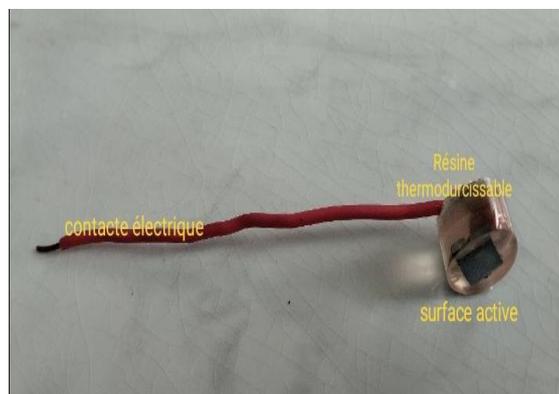
**Tableau II.1.** Analyse chimique du matériau étudié

Elément	Fe	Mn	Si	C	Cu	Ni	Cr	Al
Masse en %	97.600	1.229	0.263	0.246	0.161	0.095	0.073	0.027

D'après la teneur en carbone, il peut être qualifié comme un acier doux.

Les échantillons utilisés dans ce travail expérimental ont été découpés au moyen d'une tronçonneuse métallographique. Après avoir effectué la connexion électrique par soudage d'un fil conducteur, les échantillons ont été enrobés d'une résine inerte chimiquement pour avoir une surface de travail égale à 1 cm<sup>2</sup>. Par la suite les échantillons ont subi un polissage avec du papier abrasif de taille : 220, 320, 500, 800, 1200 et 2000.

Le but de cette opération est d'éliminer toute trace d'oxyde et obtenir une surface plane et bien polie. Après polissage l'échantillon est dégraissé à l'acétone puis rincé à l'eau distillée. Après séchage à l'air ambiant l'échantillon est immédiatement introduit dans la cellule électrolytique.



**Figure II.5:** Electrode de travail

### II.5.2. Préparation du milieu électrolytique

Le milieu électrolytique utilisé dans cette étude est une solution d'acide chlorhydrique HCl, de concentration 1M, préparée au niveau du laboratoire par dilution de la solution commerciale (35-37%) dans l'eau distillée.

### II.5.3. Les inhibiteurs testés

Les inhibiteurs testés dans cette étude sont des extraits de la plante *Glycyrrhiza glabra L.*, obtenus par trois différentes méthodes d'extraction : l'extrait obtenu par reflux, par micro-onde et par bain à ultrason.

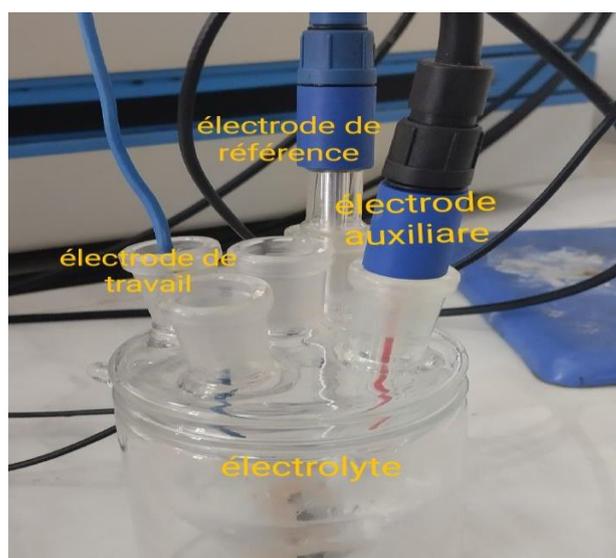


**Figure II.6:** les solutions inhibitrices

Les mesures ont été faites dans un environnement de HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs à plusieurs concentrations : 50 ; 100 ; 250 et 500 ppm après 90 minutes d'immersion, et à une température de 298 K.

#### II.5.4. Cellule électrochimique

Pour les tests de corrosion, les essais ont été réalisés dans une cellule en verre à un seul compartiment. Elle est munie d'une double paroi permettant la régulation, si nécessaire, de la température, par l'intermédiaire d'un bain thermostaté où sont introduites les trois électrodes.



**Figure II.7:** Cellule électrochimique

La cellule à trois électrodes comporte l'électrode de travail qui porte l'échantillon de métal étudié, un fil de platine comme contre-électrode et une électrode de référence en calomel saturée (ECS).

Les mesures électrochimiques, y compris le suivi du potentiel en circuit ouvert et la polarisation potentiodynamique ont été réalisées à l'aide d'un Potentiostat de marque Solartron 1287 équipé d'un ordinateur, ce qui permet l'acquisition des données. Ces derniers sont traités et enregistrés automatiquement grâce au logiciel CorrWarre et le logiciel de visualisation CView (Figure.II.8).



**Figure II.8:** Dispositif expérimental pour les tests électrochimiques

## II.5.5. Tests électrochimiques

### II.5.5.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

L'évolution du potentiel en fonction du temps a été suivie pendant 30 minutes en absence et en présence des différentes concentrations en inhibiteurs. Ces courbes permettent d'étudier l'évolution du potentiel d'abandon avec le temps et d'évaluer l'état d'équilibre du système.

Dans le suivi temporel du potentiel d'abandon, les électrodes de travail et de référence sont immergées à la même hauteur tout en faisant la même distance entre elles pour tous les essais effectués au cours de cette recherche.

### II.5.5.2. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation sont obtenues par variation continue du potentiel appliqué à l'électrode de travail à partir du domaine cathodique jusqu'au domaine anodique.

Le potentiel appliqué varie dans un intervalle de  $E_{\text{corr}} - 0,25 \text{ V} < E_{\text{corr}} < E_{\text{corr}} + 0,30 \text{ V}$  autour du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et en utilisant une vitesse de balayage de  $1 \text{ mV/s}$ .

Ces courbes de polarisation de l'acier doux en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations des extraits sont obtenues après 30 minutes d'immersion, au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  à une température de  $298^\circ\text{K}$ .

### II.5.5.3. Mesures des impédances électrochimiques

Les mesures d'impédances électrochimique (EIS) ont été effectués autour du potentiel à circuit ouvert dans la gamme de fréquence allant de  $100 \text{ kHz}$  à  $10 \text{ mHz}$ , avec un signal de  $10 \text{ mV}$  d'amplitude sinusoïdale.

Les courbes d'impédances en été tracées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de marque OrigaFlex, équipé d'un ordinateur, ce qui permet l'acquisition des données. Ces derniers sont traités et enregistrés automatiquement grâce au logiciel OrigaMaster et le logiciel de visualisation OrigaViewer. La modélisation des résultats expérimentaux obtenus a été réalisée par le logiciel de simulation ZsimpWin Version3.

Cette modélisation permet entre autres de choisir le circuit électrique équivalent à l'interface électrochimique ainsi que de définir les valeurs des différents éléments passifs constituant ce circuit.

### II.6. Analyses de surface par microscopie optique

Pour mettre en évidence l'état de surface de l'acier après les tests de corrosion en absence et en présence des inhibiteurs, les échantillons ont fait l'objet d'observation métallographique au moyen d'un microscope optique métallographique du type Euro-max (Figure II.9).



**Figure II.9:** Microscope optique métallographique

## Références bibliographiques

- [1] J. Bayati Zadeh and Z. Kor, "Licorice (*Glycyrrhiza glabra* Linn) As a Valuable Medicinal Plant," 10/30 2013.
- [2] Sabry Ch. Al-tememy and A.o. Ali, "The effect of different thermal treatments and pH on the stability of a glycyrrhizin which Product from the licorice plant, *Glycyrrhiza glabra* L," iraq journal of market research and consumer protection, vol. 7, no. 2, pp. 146-162, 2015.
- [3] B. Nassima et al., "Qualitative and Quantitative Phytochemical Analysis of Different Extracts from *Thymus algeriensis* Aerial Parts," *Molecules*, vol. 23, 02/16 2018.
- [4] V. L. Singleton, R. Orthofer, and R. M. Lamuela-Raventós, "Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent," in *Methods in enzymology*, vol. 299: Elsevier, 1999, pp. 152-178.
- [5] G. A. Ayoola, S. S. Ipav, M. O. Sofidiya, A. A. Adepoju-Bello, H. A. Coker, and T. O. J. I. j. o. h. r. Odugbemi, "Phytochemical screening and free radical scavenging activities of the fruits and leaves of *Allanblackia floribunda* Oliv (*Guttiferae*)," vol. 1, no. 2, pp. 87-93, 2008.

# Chapiter III

## Résultats et discussion

---

## **Chapitre III: Résultats et discussion**

### **III.1. Rendement d'extraction**

Notre travail porte sur l'étude de l'efficacité des extraits de la plante *glycyrrhiza glabra* obtenus par différents procédés (reflux, ultrason et micro-ondes) contre la corrosion de l'acier doux en milieu acide HCl 1M. Ces méthodes ont permis d'obtenir les rendements calculés par la relation suivante :

$$R = \frac{\text{poids de l'extrait obtenu}}{\text{poids de matière végétale totale}} \times 100 \quad (III.1)$$

Le tableau ci-dessous présente les valeurs obtenues de chaque méthode d'extraction :

**Tableau III.1.** Rendement des extraits de la plante

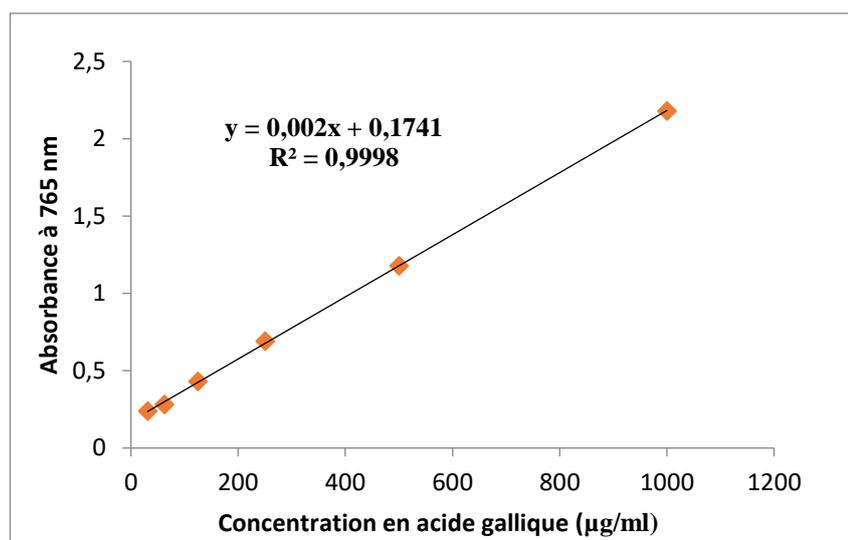
	<b>Reflux</b>	<b>Micro-ondes</b>	<b>Ultrason</b>
<b>Rendement</b>	37,67%	26,43%	25,65%

Le rendement d'extraction obtenus varient entre 25% et 37%. Le meilleur rendement est obtenu avec l'extraction à reflux (37,67%), suivi de l'extraction assistée par micro-ondes et ultrason avec des rendements de 26,43% et 25.65% , respectivement.

### **III.2. Analyse quantitative de composés phénolique :**

#### **III.2.1. Dosage des polyphénols :**

La teneur en composés phénoliques des extraits (micro-ondes, reflux, ultrason) est Déterminée par la méthode colorimétrique de Folin-Ciocalteau. En se référant à la courbe d'étalonnage réalisée dans les mêmes conditions en utilisant l'acide gallique (le standard) à différentes concentrations (**figure III.1**).



**Figure III.1:** Courbes d'étalonnage d'acide gallique à  $\lambda=765$  nm

Les mesures d'absorbance ont été effectuées à une longueur d'onde de 765 nm, et les résultats obtenus représentent la teneur en polyphénols dans chaque extrait.

les résultats sont représentés dans le tableau III.2 et exprimés en microgramme équivalent d'acide gallique par gramme de la matière végétale ( $\mu\text{g Eq AG/g MV}$ ).

**Tableau III.2.** Teneur en polyphénols dans différents extraits.

Extrait	Micro-ondes	Reflux	Ultra-son
<b>Teneur en polyphénols (<math>\mu\text{g Eq AG/1g MV}</math>)</b>	540,76	696,09	394,65

Les trois extraits de cette étude ont présenté des teneurs élevées en polyphénols. Cependant, l'extrait par reflux présente la teneur la plus élevée ( $696.09\mu\text{g AG/1g MV}$ ), suivi l'extrait micro-ondes ( $540.76\mu\text{g AG/1g MV}$ ) et enfin, l'extrait ultrason ( $394.65\mu\text{g AG/1g MV}$ ).

La teneur des polyphénols totaux déterminée dans les trois extraits n'est pas une mesure absolue des quantités des phénols du matériel végétale, elle est en fait, basée sur la capacité réductrice relative à une capacité réductrice équivalente à l'acide gallique.

Les conditions d'extraction ont des effets sur le taux des composés phénoliques. En plus, la quantité des polyphénols dans les plantes dépend de nombreux facteurs :

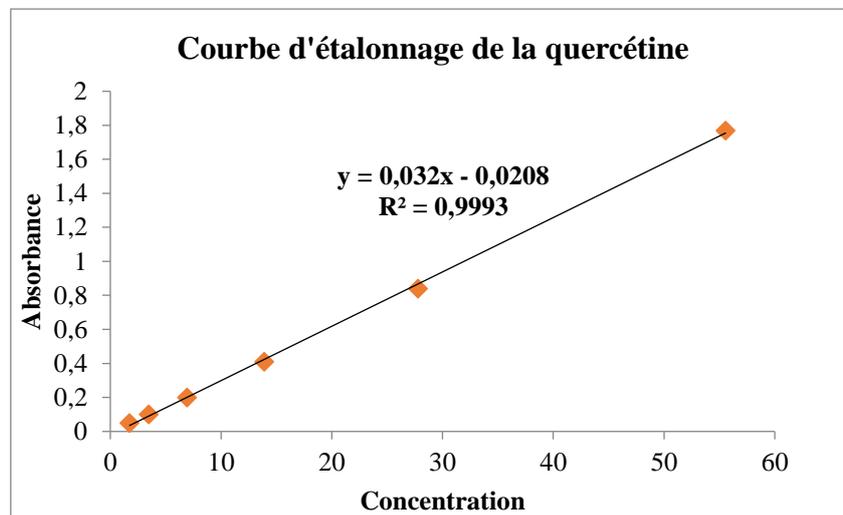
- ✓ Facteurs génétiques
- ✓ Facteurs environnementaux
- ✓ Saisons de récolte

✓ Séchage et stockage. [1]

### III.2.2. Dosage des flavonoïdes :

Les flavonoïdes, des pigments naturels présents dans la plupart des plantes, jouent un rôle essentiel dans la protection contre les dommages oxydatifs.

La teneur en flavonoïdes des extraits est évaluée en utilisant une méthode qui repose sur la formation d'un complexe extrêmement stable entre le chlorure d'aluminium et les atomes d'oxygène présents sur les carbones 4 et 5 des flavonoïdes [2]. La quantification des flavonoïdes est réalisée par spectrophotométrie UV-Visible avec la quercétine comme flavonoïde standard. Les résultats obtenus ont été représentés dans la courbe d'étalonnage, ayant pour l'équation :  $Y=0.032X-0.0208$



**Figure III.2:** Courbe d'étalonnage de la quercétine à  $\lambda=430$  nm

La mesure des absorbances a été effectuée à une longueur d'onde de 430 nm, et les résultats obtenus représentent la teneur en flavonoïdes dans chaque extrait.

Les résultats sont représentés dans le tableau III.3 et exprimés en microgramme équivalent de la quercétine par gramme de la matière végétale ( $\mu\text{g Eq Q/g MV}$ ).

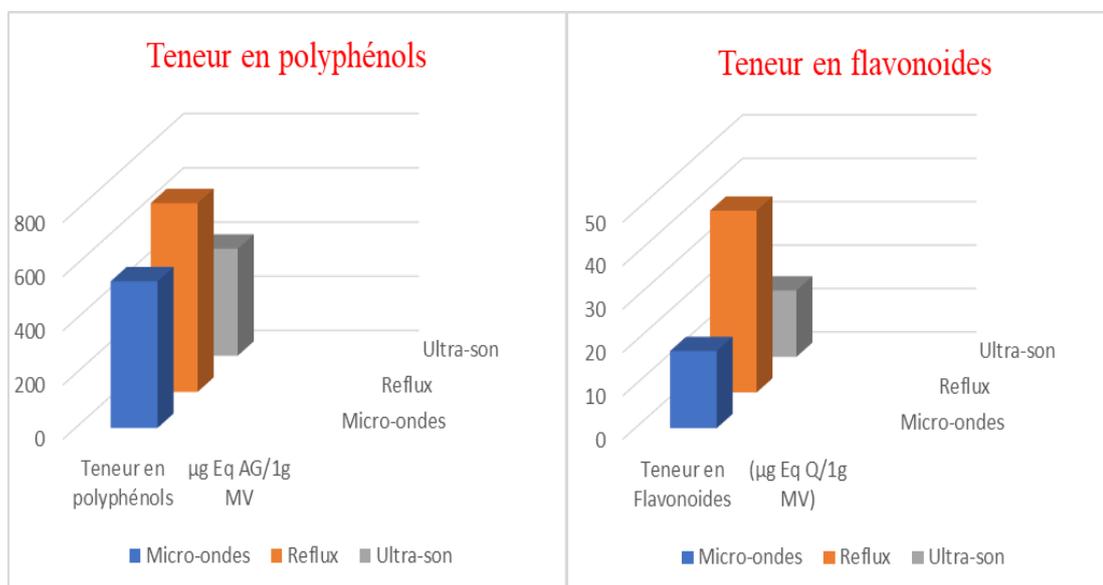
**Tableau.III.3.** Teneur en flavonoïdes dans différents extraits.

Extrait	Micro-ondes	Reflux	Ultra-son
<b>Teneur en Flavonoïdes</b> ( $\mu\text{g Eq Q/1g MV}$ )	17,78	41,89	15,29

Les résultats obtenus à partir des différentes méthodes d'extraction ont révélé que la teneur en flavonoïdes est plus élevée dans l'extrait reflux (41,89  $\mu\text{g}$  EAG/g MV), suivie par l'extrait micro-onde et enfin, l'extrait par ultrasons avec des teneurs très proches de (17,78  $\mu\text{g}$  EAG/g MV) et (15.29  $\mu\text{g}$  EAG/g MV), respectivement.

De même, La teneur en flavonoïdes est basée sur la capacité réductrice relative à une capacité réductrice équivalente à la quercétine. Cette teneur est liée à :

- ✓ La solubilité qui dépend à la polarité du solvant et aussi de la position des groupements hydroxyles libres.
- ✓ Poids moléculaire.
- ✓ Glycolisation. [3].



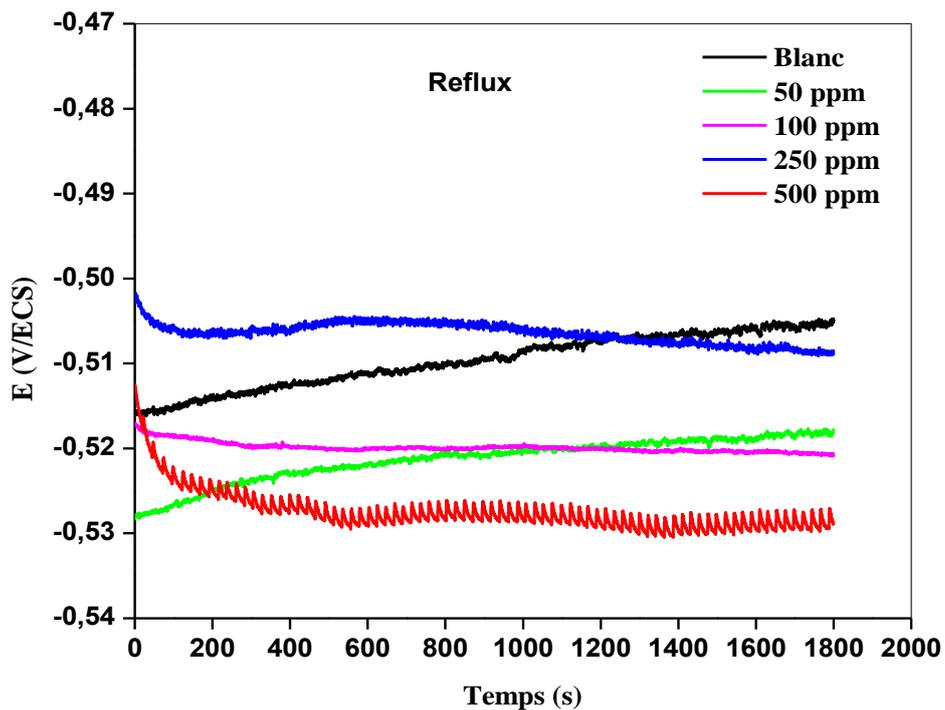
**Figure III.3:** Teneur en polyphénols et flavonoïdes de différents extraits.

D'après les dosages qui on a fait en observe que l'extrait le plus riche en polyphénols et flavonoïdes est due à l'extrait à reflux, suivi par l'extrait de micro-onde et de ultrasons avec des teneurs très proche. Ce qui donne des informations sur les activités antioxydants de ces extraits.

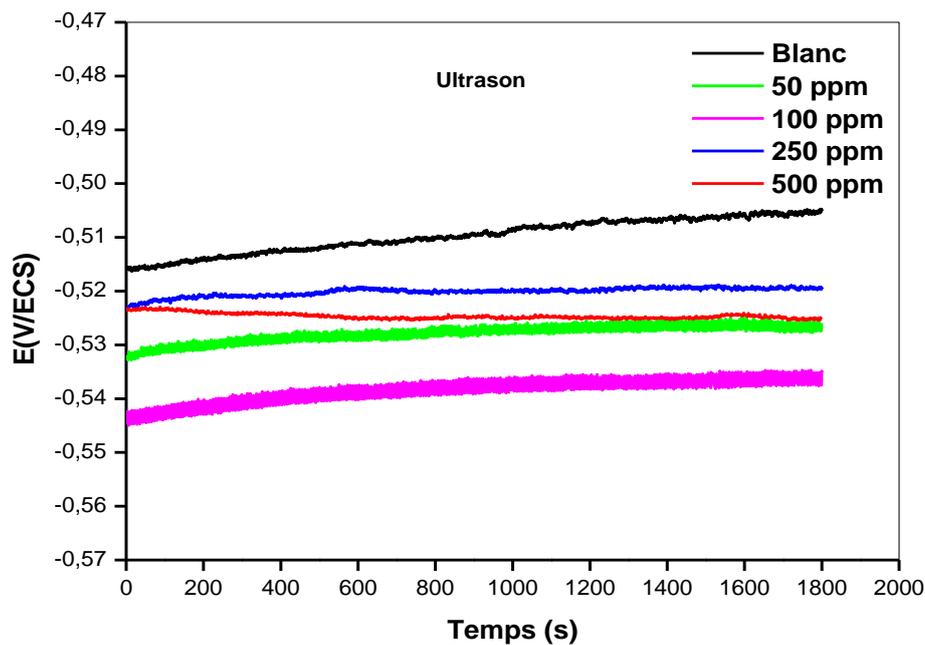
### III.3. Etude électrochimique

#### III.3.1. suivi du potentiel en circuit ouvert :

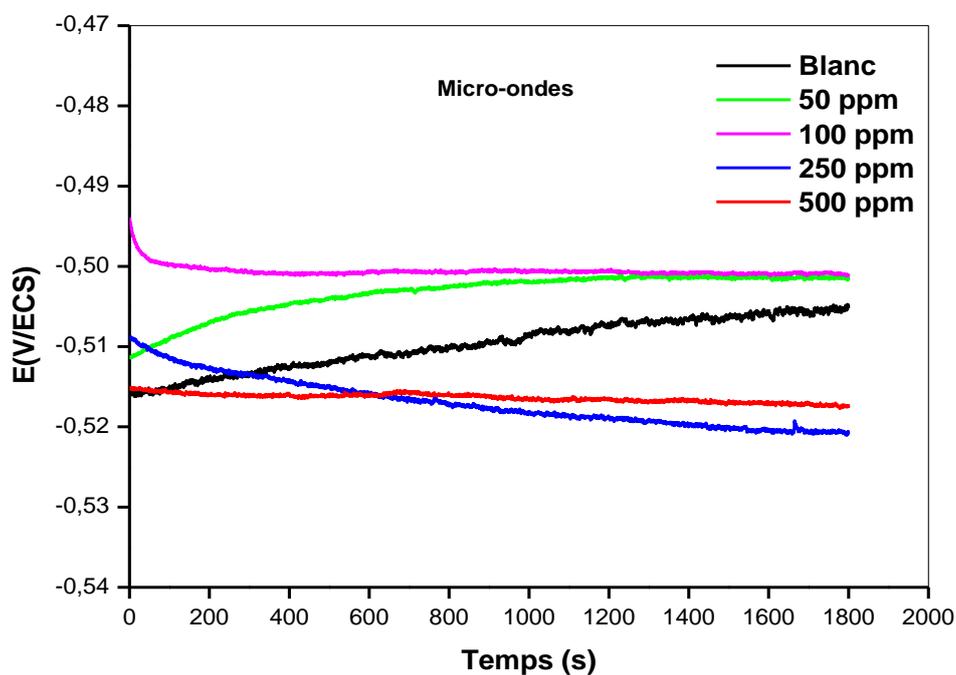
Les figures III.4, 5, 6 représentent l'évolution du potentiel en circuit ouvert de nos électrodes immergées dans des solutions 1M HCl, avec et sans l'ajout des extraits de la plante à différentes concentrations pendant une durée de 30 min. L'analyse de ces courbes permet d'obtenir des informations sur le potentiel de corrosion d'un matériau et d'atteindre l'équilibre nécessaire avant les mesures potentiodynamiques.



**Figure III.4:** suivi du potentiel libre en fonction du temps de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait à Reflux à différentes concentrations.



**Figure III.5:** suivi du potentiel libre en fonction de temps de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait de l'ultrason à différentes concentrations.



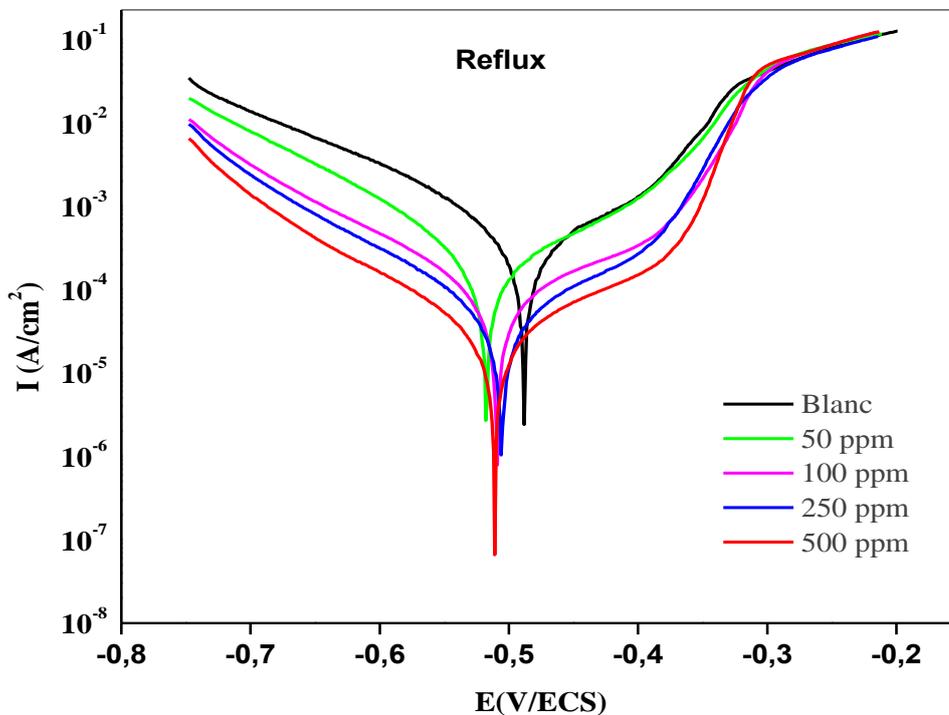
**Figure III.6:** suivi du potentiel libre en fonction du temps de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence d'extraits de Micro-ondes à différentes concentrations.

L'évolution du potentiel de l'électrode immergée dans la solution sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'échantillon avec la formation des produits de corrosion. Le

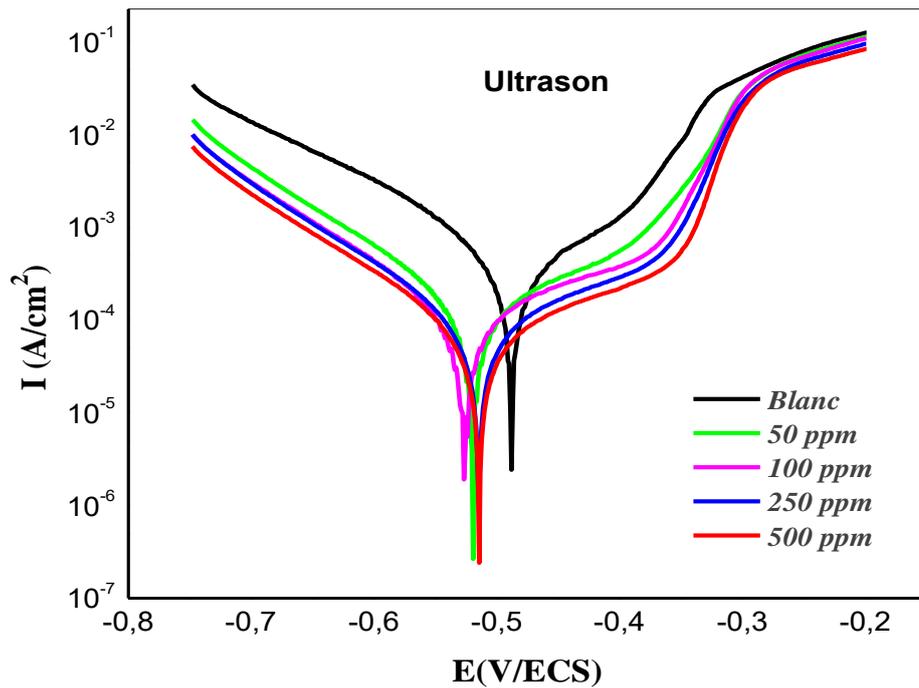
potentiel libre se stabilise à une valeur proche de  $-0.50$  V/ECS. En présence des inhibiteurs, on remarque que les trois extraits n'ont pas modifié significativement les valeurs de potentiel de corrosion par rapport au blanc. On observe un déplacement aléatoire du potentiel de corrosion pour l'extrait obtenu par reflux et par micro-onde. Pour l'extrait obtenu par ultrason, on note un petit déplacement de l'OCP vers des valeurs plus négatives. Ce petit changement en  $E_{\text{corr}}$  peut être attribué à l'influence des extraits sur le processus anodique et cathodique dû à l'adsorption des molécules organiques actives (flavonoïdes et polyphénols...etc) sur la surface métallique. Cependant, ce changement en potentiel par la présence des inhibiteurs ne signifie pas forcément que ces derniers assurent une protection satisfaisante du métal. C'est la raison pour laquelle nous avons cherché à confirmer cette tendance par le tracé des courbes de polarisation ainsi que celui des spectres d'impédances complexes.

### III.3.2. Les courbes de polarisation :

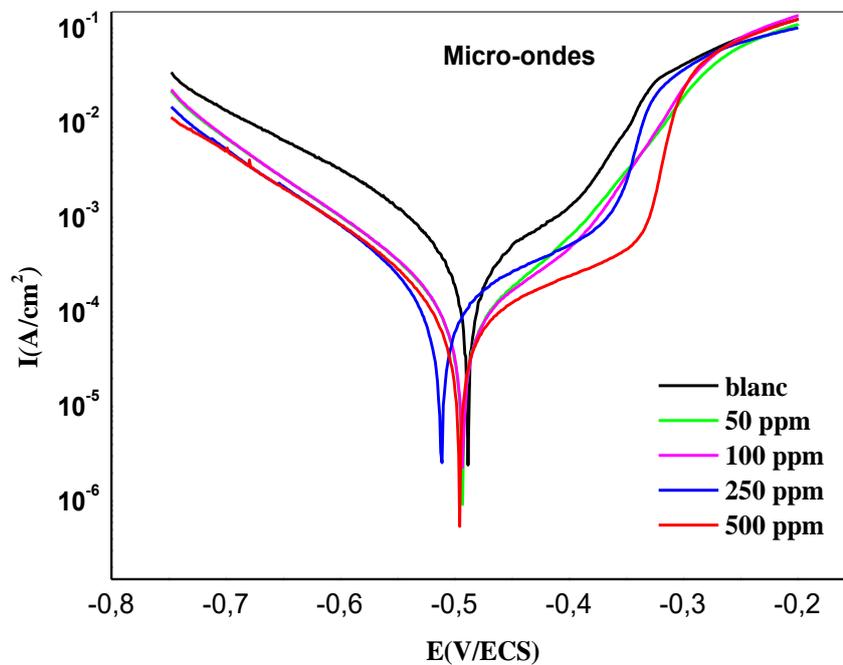
Les courbes de polarisation de l'acier doux en absence et en présence des différents extraits à différentes concentrations à  $25$  °C dans la solution acide HCl 1M sont présentées sur la figure III.7,8,9.



**Figure III.7:** Courbes de polarisation de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait à Reflux à différentes concentrations.



**Figure III.8:** Courbes de polarisation de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait par Ultrason à différentes concentrations.



**Figure III.9:** Courbes de polarisations de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait par Micro-ondes à différentes concentrations.

Les courbes de polarisation montrent que l'ajout des extraits au milieu corrosif ne modifie pas la forme des courbes de polarisation, mais les élargit et les extrapole vers des densités des courant plus faibles.

Le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), la densité du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), la pente de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ) et la pente de Tafel anodique ( $\beta_a$ ) ont été déterminés en extrapolant les deux régions de Tafel du graphique. Ces paramètres électrochimiques sont ensuite utilisés pour calculer l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement et sont regroupés dans le tableau 4.

**Tableau III.4.** Paramètres électrochimique et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 1M avant et après addition des trois extraits à différents concentrations.

	<b>C</b> (ppm)	$E_{corr}$ (V/ECS)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$Ba$ (mV/dec)	$Bc$ (mV/dec)	$EI$ (%)	$\theta$
<b>Blanc</b>		-0,49	114,88	57,95	-41,73	-	-
	<b>50</b>	-0,51	50,27	43,23	-35,63	56,24	0,56
<b>Reflux</b>	<b>100</b>	-0,5	22,88	52,23	-37,51	80,08	0,80
	<b>250</b>	-0,5	14,17	49,34	-37,22	87,67	0,87
	<b>500</b>	-0,51	7,35	43,07	-36,44	93,60	0,93
	<b>50</b>	-0,52	44,5	63,39	-48,38	61,26	0,61
<b>Ultrason</b>	<b>100</b>	-0,53	42,03	76,67	-57,38	63,41	0,63
	<b>250</b>	-0,52	35,11	82,86	-60,95	69,44	0,69
	<b>500</b>	-0,52	28	85,86	-60,2	75,62	0,75
	<b>50</b>	-0,49	40,06	59,21	-49,97	65,12	0,65
<b>Micro</b>	<b>100</b>	-0,49	38,73	61,57	-46,2	66,29	0,66
<b>-ondes</b>	<b>250</b>	-0,51	38,1	52,33	-39,26	66,83	0,66
	<b>500</b>	-0,5	28,15	60,47	-41,36	75,5	0,75

L'efficacité inhibitrice (EI) de corrosion est calculée en utilisant la formule suivante :

$$EI (\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (III.2)$$

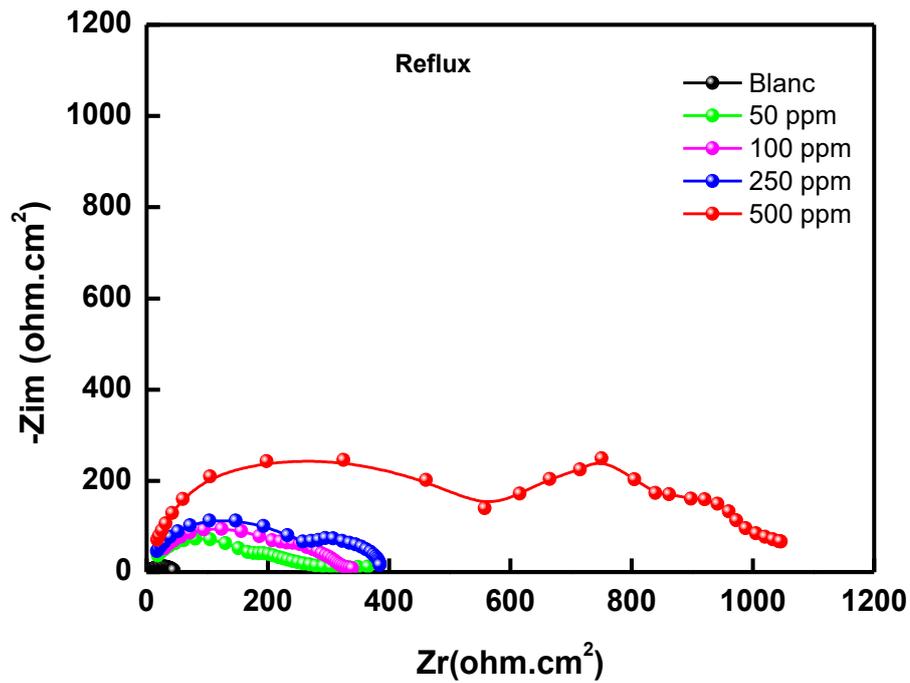
Où  $i_{\text{corr}}^0$  et  $i_{\text{corr}}$  correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations. Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodique et anodique de Tafel au potentiel de corrosion.

D'après ces courbes, nous remarquons que les inhibiteurs ajoutés à la solution acide présentent une action inhibitrice intéressante. Cette action, de plus en plus remarquable avec l'augmentation de la concentration, se traduit par une évolution des paramètres électrochimiques dans le sens d'une amélioration significative des propriétés anticorrosion de l'acier doux sans modifier significativement les valeurs de potentiel de corrosion par rapport au blanc. Ceci nous permet, selon la littérature, de le classer comme des inhibiteurs de type mixte. Les polarisations anodique et cathodique sont influencées simultanément[4-7]. La densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) diminue avec l'augmentation de la concentration des extraits. En absence de l'inhibiteur, nous avons marqué une densité de courant égale à  $114,88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . L'addition de 500 ppm des extraits obtenus par reflux, ultrason et micro-onde à la solution acide provoque une diminution trop importante des densités de courant par rapport à la solution exempte d'inhibiteur ( $7,35$  ;  $28,00$  ;  $28,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectivement) et une augmentation significative de l'efficacité d'inhibition ( $93,60$  ;  $75,63$  et  $75,5$  %, respectivement).

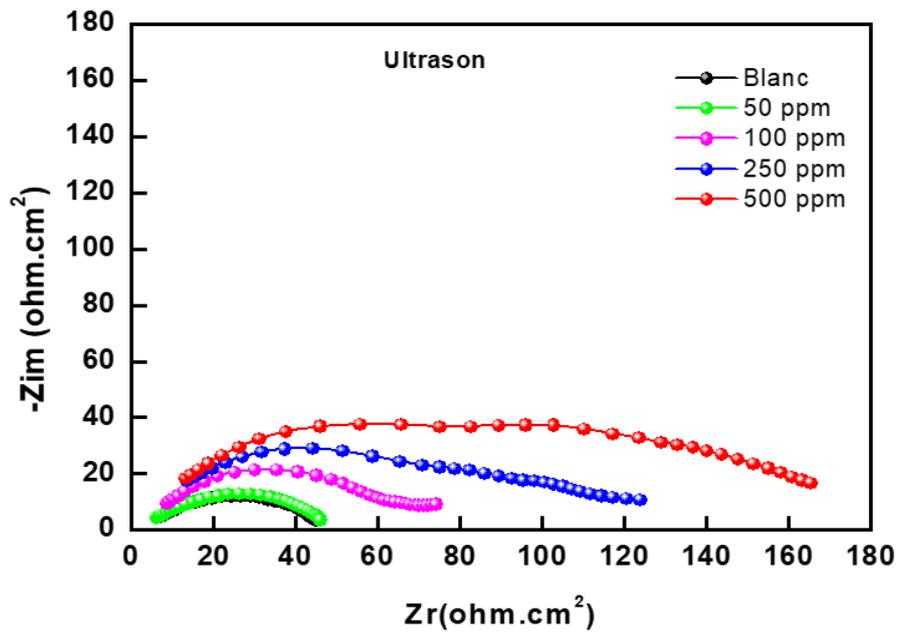
Le pourcentage de l'efficacité d'inhibition EI (%) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait. Ces résultats indiquent l'adsorption des molécules actives et la formation d'une couche protectrice à la surface du métal [4,7-8].

### III.3.3.Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

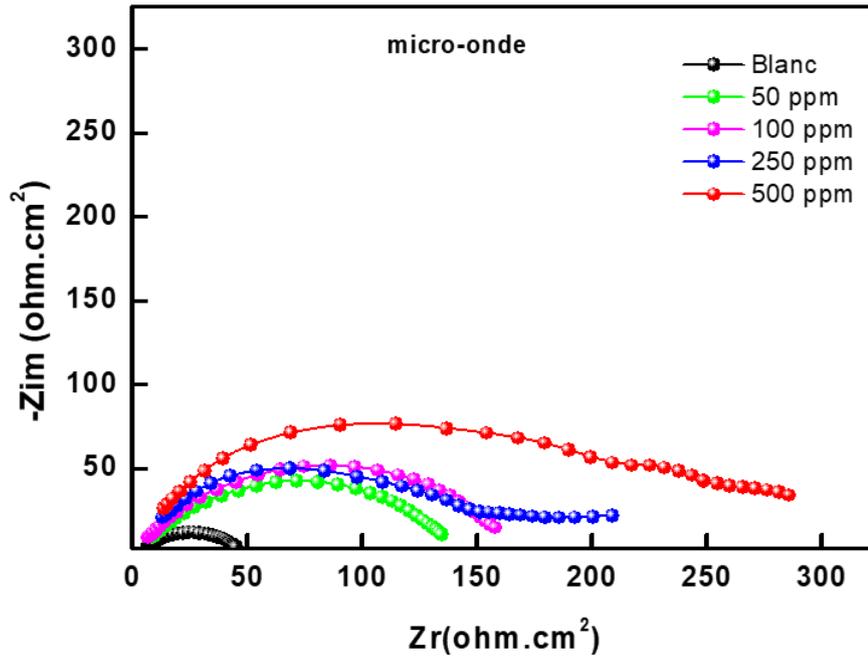
Les spectres d'impédance traduisant le comportement électrochimique de l'acier doux dans la solution HCl 1M sans et avec addition des extraits à différentes concentrations, sont représentés sur les Figure III.10,11,12 Les diagrammes des impédances électrochimiques ont été tracés au potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) dans le but de comprendre les mécanismes de corrosion et d'inhibition du matériau étudié dans le milieu acide.



**Figure III.10:** Diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait à Reflux à différentes concentrations.



**Figure III.11:** Diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait par Ultrason à différentes concentrations.



**Figure III.12:** Diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence de l'extrait par Micro-ondes.

Comme nous l'avons démontré précédemment avec la technique potentiodynamique, la présence des extraits affecte positivement le comportement électrochimique de l'acier dans la solution HCl 1M. L'impédance mesurée globale (proportionnelle au diamètre du demi-cercle) est plus élevée par rapport à celle mesurée en solution sans inhibiteur.

On constate que l'impédance a été significativement affectée en présence des inhibiteurs. Les tracés de Nyquist obtenus sont semi-circulaires et leurs diamètres augmentent avec l'augmentation de la concentration. Cela peut être lié à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'acier par les inhibiteurs[9].

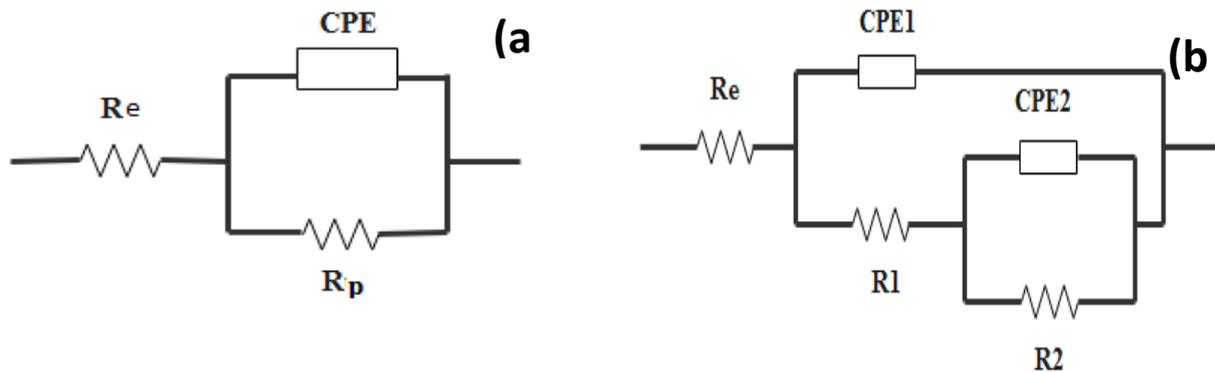
En outre, le tracé de Nyquist pourrait être utilisé pour déterminer la valeur de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) qui comprend la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et la résistance du film ( $R_f$ ). Comme on peut le voir sur le diagramme de Nyquist, l'addition de des extraits conduit à une augmentation des valeurs de  $R_p$ .

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de polarisation selon la relation III.3. [14]

$$EI (\%) = \frac{R_p - R_p^\circ}{R_p} \times 100 \quad (III. 3)$$

$R_p^0$  et  $R_p$  sont les valeurs des résistances de polarisation de l'acier après immersion dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs respectivement.

Les formes différentes des diagrammes d'impédances obtenus nous a conduit modéliser le comportement électrochimique correspondant à l'interface de métal / électrolyte par les deux circuits équivalents représentés sur la figure III.13.



**Figure III.13:** Circuits équivalents utilisé pour modéliser les comportements de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence des extraits à différentes concentrations.

Le premier circuit (a) modélise le comportement de l'acier en absence des inhibiteurs ainsi que les faible concentration des deux extraits Ultrasons et Micro-ondes .Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte ( $R_e$ ), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) pour rendre compte des inhomogénéités de surface[6, 10-13], positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$  ou  $R_p$ ).

Le second (b) modélise le comportement de l'acier en milieu acide en présence des inhibiteurs de corrosion. Ce modèle a été utilisé par de nombreux auteurs pour décrire le comportement de l'acier dans des solutions acides[14, 15]. Le circuit utilisé est constitué des éléments suivants :  $R_e$  est la résistance de l'électrolyte,  $R_1$  la résistance du film,  $CPE_1$  est l'élément de phase constante décrivant la capacité du film,  $CPE_2$  est l'élément de phase constante qui décrit la capacité de la double couche et  $R_2$  est la résistance de transfert de charge.

**Tableau III.5.** Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de l'acier immergé dans 1M HCl en absence et en présence des extraits à différentes concentrations.

	C(ppm)	R <sub>ct</sub> Ω.cm <sup>2</sup>	CPE1 S.s <sup>n</sup> .cm <sup>-2</sup>	n1	R1 Ω.cm <sup>2</sup>	CPE2 S.s <sup>n</sup> .cm <sup>-2</sup>	n2	R2 Ω.cm <sup>2</sup>	Rp Ω.cm <sup>2</sup>	X <sup>2</sup>	EI%
<b>Blanc</b>		3,12	33,2.10 <sup>-5</sup>	0,93	45	-	-	-	45	1,78.10 <sup>-3</sup>	-
<b>à Reflux</b>	<b>50</b>	8,79	6,75.10 <sup>-4</sup>	0,98	138	30,2.10 <sup>-5</sup>	0,91	176	314	0,93.10 <sup>-3</sup>	85,7
	<b>100</b>	15,27	4,63.10 <sup>-5</sup>	0,94	246	2,25.10 <sup>-5</sup>	0,91	211	457	2,53.10 <sup>-3</sup>	90,2
	<b>250</b>	13,19	3,79.10 <sup>-5</sup>	0,98	291	1,87.10 <sup>-5</sup>	0,97	234	525	4,14.10 <sup>-3</sup>	91,4
	<b>500</b>	19,75	1,96.10 <sup>-5</sup>	0,91	791	1,12.10 <sup>-5</sup>	0,91	587	1378	4,76.10 <sup>-3</sup>	96,7
<b>Ultrason</b>	<b>50</b>	3,09	3,19 .10 <sup>-4</sup>	0,65	48.63	-	-	-	48.63	2.2.10 <sup>-3</sup>	7.46
	<b>100</b>	2,08	9,60 .10 <sup>-5</sup>	0,79	62	7,84 .10 <sup>-5</sup>	0,87	24	86	2,53.10 <sup>-3</sup>	47,7
	<b>250</b>	3,96	4,17 .10 <sup>-5</sup>	0,74	96	2,69 .10 <sup>-5</sup>	0,86	43	139	4,14.10 <sup>-3</sup>	67,6
	<b>500</b>	3,5	3,53 .10 <sup>-5</sup>	0,99	110	1,82 .10 <sup>-5</sup>	0,76	68	178	4,76.10 <sup>-3</sup>	74,7
<b>Micro-ondes</b>	<b>50</b>	3,95	8,97 .10 <sup>-4</sup>	0,74	134,5	-	-	-	134,5	3,62.10 <sup>-3</sup>	66,54
	<b>100</b>	3,29	7,9 .10 <sup>-4</sup>	0,77	157,4	-	-	-	157.4	5,05.10 <sup>-3</sup>	71,41
	<b>250</b>	5,82	3,87 .10 <sup>-5</sup>	0,85	184	3,79 .10 <sup>-5</sup>	0,97	75	259	1,23.10 <sup>-3</sup>	82,6
	<b>500</b>	7,17	1,25 .10 <sup>-5</sup>	0,89	252	1,82 .10 <sup>-5</sup>	0,82	81	333	9,2.10 <sup>-3</sup>	86,5

D'après ces résultats, nous remarquons qu'en présence des trois extraits :

- La valeur de la résistance de transfert de charge (R<sub>ct</sub>) augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs ce qui peut être expliqué par une certaine diminution de l'hétérogénéité de la surface, due à l'adsorption des molécules inhibitrices sur cette dernière en formant une barrière protectrice qui isole le métal de l'exposition immédiate au milieu agressif [16-18].

- La capacité de la double couche en présence des inhibiteurs diminue par rapport à celle du blanc, cette diminution peut être due à la diminution de la constante diélectrique en raison du déplacement des molécules d'eau présentes dans l'électrolyte en faveur des molécules inhibitrices adsorbées à la surface métallique, formant une couche protectrice qui diminue le

nombre de sites actifs de corrosion [19-21], ou à l'augmentation de l'épaisseur du dépôt organique due à l'adsorption des molécules inhibitrices [22, 23] .

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des trois inhibiteurs et atteint une valeur maximale de 96,70% pour l'extrait obtenu par reflux, 74,70% pour l'extrait obtenu par ultrason et 86,49% pour l'extrait obtenu par micro-onde pour une concentration égale à 500 ppm. Cette augmentation peut être due à l'adsorption des polyphénols et des flavonoïdes sur la surface du métal qui peut se produire directement par des interactions accepteur-donneur entre les doublets libres des hétéroatomes et les orbitales (d) vacantes du fer [24, 25].

#### III.4. Isotherme d'adsorption

En général, l'adsorption est décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique (physisorption) et chimique (chimisorption). Elle dépend de la charge du métal et de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type de l'électrolyte [11].

L'adsorption physique se fait rapidement et nécessite une faible énergie d'activation, pour cela les espèces adsorbées se détachent facilement de la surface [19]. Le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales « d » insaturées de la surface du métal permettant de former des liaisons de coordination.

L'efficacité du processus d'adsorption des extraits de la plante *Glycyrrhiza glabra* est liée au taux de recouvrement  $\theta$  et à la concentration des extraits. L'isotherme de Langmuir présente le meilleur ajustement linéaire. Le taux de recouvrement de la surface métallique a été calculé par l'équation III.4.

$$\theta = \frac{EI (\%)}{100} = \frac{I_{corr0} - I_{corr(inh)}}{I_{corr0}} \quad (III. 4)$$

Dans notre étude, l'isotherme d'adsorption a été tracée à partir des données obtenues à partir des courbes de polarisation des différents extraits à différentes concentrations à 25°C.

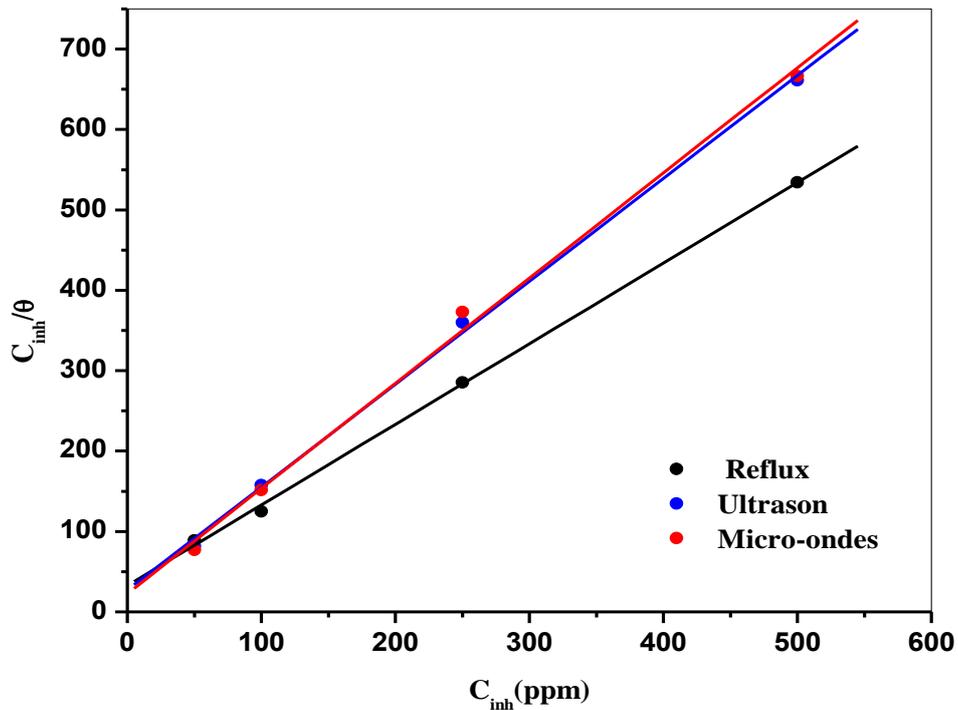
Selon le modèle de Langmuir, le taux de recouvrement de la surface du métal  $\theta$  est lié à la concentration de l'inhibiteur par les relations suivantes :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + C_{inh} \quad (III. 5)$$

Où  $K_{ads}$  : désigne la constante d'équilibre du processus.

$C_{inh}$  : concentration de l'inhibiteur dans la solution.

$\theta$  : le taux de recouvrement.



**Figure III.14:** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier immergé dans 1M HCl en présence des différents extraits à 25 °C.

Le tracé de l'évolution  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M à 25°C suit bien l'isotherme d'adsorption de Langmuir (figure III.14).

La constante d'adsorption  $K_{ads}$  est calculée à partir de l'intersection de l'ordonnée avec la ligne du graphe ( $C_{inh}/\theta$ ) en fonction de  $C_{inh}$  à partir des courbes illustrés dans la figure III.8.

L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) est liée à la constante d'équilibre d'adsorption ( $K_{ads}$ ) par l'équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{1000} e^{-\Delta G^{\circ}_{ads}/R.T} \quad (III.6)$$

D'où :

**R** : la constant du gaz parfait (8.314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>).

**T** : la température absolue (K).

**1000** : la concentration de l'eau en solution (ppm).

**Tableau III.6:** Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des extraits sur l'acier à 25°C.

<i>Inhibiteur</i>	<i>K<sub>ads</sub></i>	<i>slope</i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>ΔG<sup>o</sup><sub>ads</sub>(kJ/mol)</i>
<i>Ultrason</i>	27,08326	1,28017	0,999	-25,29
<i>Reflux</i>	32,61746	1,00295	0,999	-25,75
<i>Micro-ondes</i>	22,70331	1,30825	0,998	-24,85

Les paramètres thermodynamiques dérivés de l'adsorption de Langmuir sont donnés dans le tableau III.6.

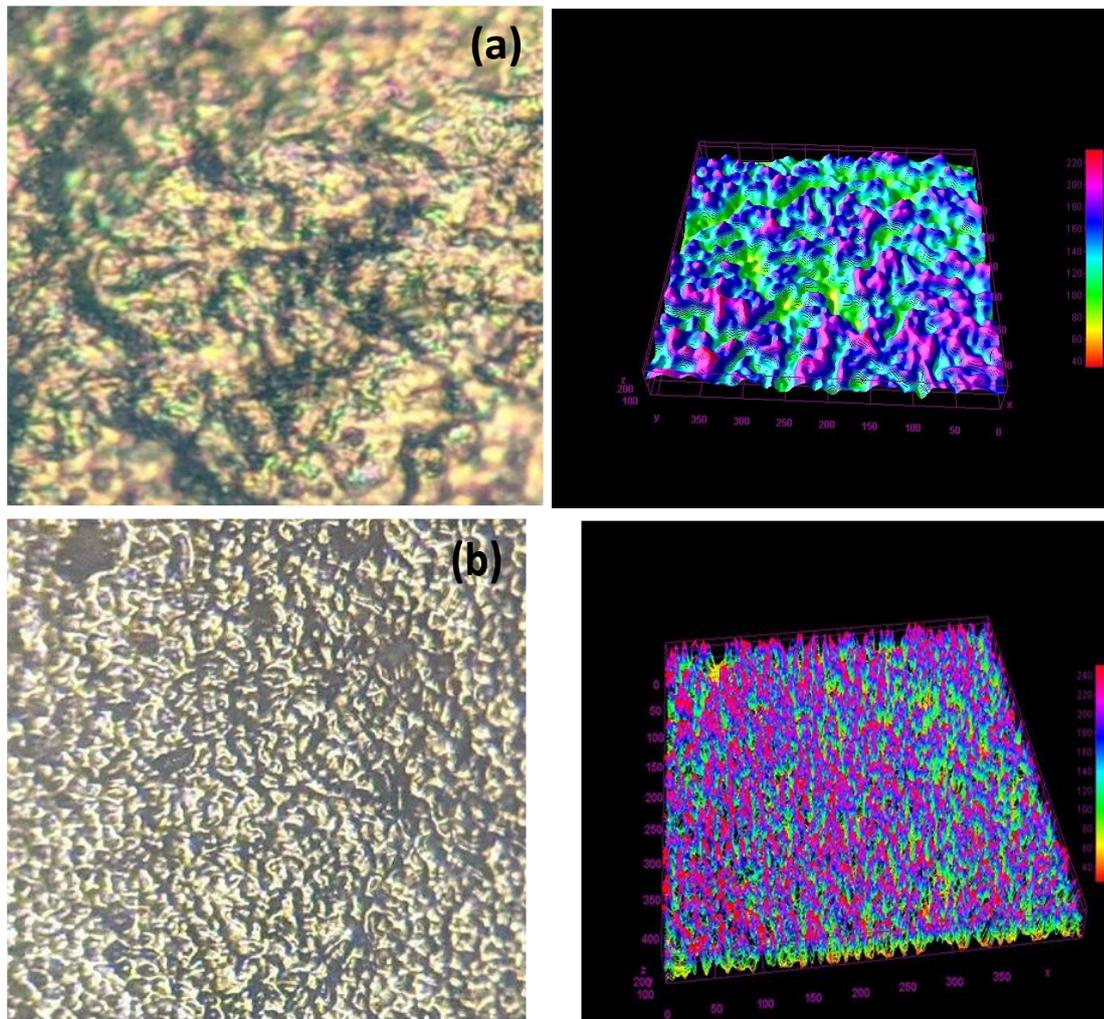
La valeur négative de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indique la spontanéité du processus d'adsorption à la surface métallique [14, 25].

Généralement, les valeurs absolues de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  voisines de 20 kJ/mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures, impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (adsorption chimique) [26].

Les trois extraits étudiés présentent des valeurs absolues de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  égales à 25,75, 25,29 et 24,85kJ/mol respectivement pour les extraits obtenus par reflux, ultrasons et micro-ondes respectivement. Ces résultats indiquent que les trois extraits ont été adsorbés à la surface métallique grâce à des interactions à la fois physiques et chimiques spontanées, impliquant à la fois un mécanisme de physisorption et de chimisorption. Cependant, les interactions physiques semblent prédominer dans ce processus.

### III.5. Analyse de la surface :

La figure illustre les micrographies de la surface de l'acier doux obtenues après immersion des échantillons pendant 7 jours dans 1M HCl seul et en présence de 500 ppm l'extrait obtenu par reflux.



**Figure III.15:** Micrographies avec traitement d'image par le logiciel Image J, traduisant l'effet de l'extrait obtenu par Reflux sur l'état de surface de l'acier immergé dans 1M HCl : (a) en absence de l'extrait, (b) en présence de l'extrait. (le grossissement  $\times 50$ )

La caractérisation au microscope optique indique que l'échantillon immergé dans la solution acide contenant 500 ppm de l'inhibiteur présente un état de surface totalement différent de celui de l'échantillon de référence (l'échantillon immergé dans la solution exempte d'inhibiteur).

L'échantillon immergé dans la solution corrosive seule se détériore complètement après 7 jours d'immersion.

Nous notons, qu'en présence de 500 ppm de l'extrait, l'échantillon est pratiquement intact. Cette observation montre que l'inhibiteur vert possède une excellente propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1 M.

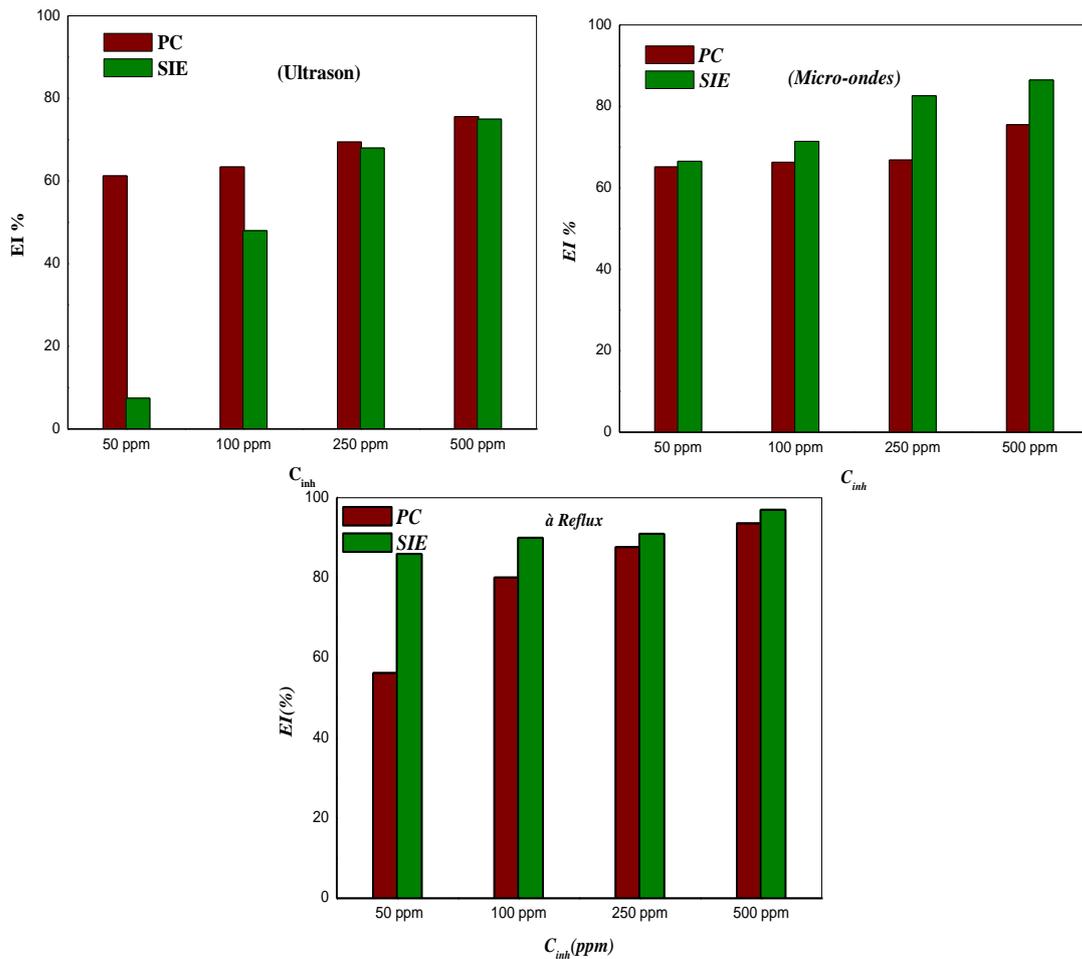
Cette inhibition est due à la formation d'un film inhibiteur protégeant ainsi la surface de l'acier face au milieu corrosif.

#### **Etude comparative entre les inhibiteurs de corrosion testés**

L'objectif principal de cette étude était de tester l'activité anticorrosive de l'extrait de la plante *Glycyrrhiza glabra* obtenu par trois différentes méthodes d'extraction à savoir : L'extraction par reflux, l'extraction par micro-ondes et l'extraction par bain à ultrason en vue de remplacer l'utilisation des composés à base de chrome hexavalent.

L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que l'extrait obtenu par reflux est apparu comme étant l'inhibiteur le plus prometteur, avec une efficacité inhibitrice de l'ordre de 96.7% pour la concentration 500 ppm a été obtenue suivi par l'extrait obtenu par Micro-ondes avec une efficacité de l'ordre de 86.5% et en fin l'extrait obtenu par micro-onde avec une efficacité égale à 74.7%. Cette évolution est due à la richesse de l'extrait obtenu par reflux en flavonoïdes et polyphénols par rapport aux autres extraits.

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée sur la base des résultats obtenus par les deux méthodes à savoir : les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration des différents inhibiteurs testés en milieu 1M HCl est illustrée sur la figure III.16.



**Figure III.16 :** Comparaison entre EI% déterminée par les courbes de polarisation, les diagrammes de Nyquist pour les différents extraits à différentes concentrations.

D'après ces histogrammes, nous constatons bien qu'il existe un bon accord entre les valeurs des différents rendements issues des mesures obtenues par la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique à l'exception de les valeurs de l'extrait ultrason à la faible concentration (50ppm).

## Références bibliographiques

- [1] B. Mohamed, S. Khalid, B. E. D. Tariq, D. Amine, I. Jamal, and N. Laila, "Bioactivity of *Anvillea radiata* Coss & Dur. collected from the southeast of Morocco," *European Scientific Journal*, vol. 11, no. 21, 2015.
- [2] L.Lagnika, "Etude phytochimique et activité biologique de substances naturelles isolées de plantes béninoises," ed. strasbourg, Université louis pasteur, 2005.
- [3] A. F. Q. Tawaha K, Gharaibeh M, Mohammad M, El-Elimat T., "Antioxidant activity and total phenolic content of selected Jordanian plant species. ," *Food Chemistry.*, vol. 104, pp. 1372-1378., 2007.
- [4] O. B. Bostan, L. Gaina, F. Popa, V. Mena, R. M. Souto, "Propolis as a green corrosion inhibitor for bronze in weakly acidic solution," *Applied Surface Science*, vol. 426, pp. 1100–1112, 2017.
- [5] S. P. R. S. Nathiya, · M. Moorthy, V. Murugesan, R. Rangappan, V. Raj., "Synthesis, Characterization and Inhibition Performance of Schiff Basesfor Aluminium Corrosion in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution,," *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, vol. 6:5, 2020.
- [6] S. Varvara et al., "Propolis as a green corrosion inhibitor for bronze in weakly acidic solution," vol. 426, pp. 1100-1112, 2017.
- [7] Y. Qiang, S. Zhang, S. Xu, and L. J. R. A. Yin, "The effect of 5-nitroindazole as an inhibitor for the corrosion of copper in a 3.0% NaCl solution," vol. 5, no. 78, pp. 63866-63873, 2015.
- [8] M. B. O.krim, B. Hammouati, A.Elidrissi, M. Hamidi, Difuryl-N Methylpyrrole as Corrosion Inhibiteur for steel in 1 M HCl. 2008.
- [9] J. B. R. Laamari, F. Berrekhis, A. Abouelfida, A. Derja, D. Villemin., " Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid 0.5M by hexamethylenediamine tetramethylphosphonic acid,," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 3, pp. 271-277, 2011.
- [10] U. Nazir et al., "Biferrocenyl Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for an aluminium alloy in HCl solution: a combined experimental and theoretical study," *RSC Advances*, 10.1039/C9RA10692H vol. 10, no. 13, pp. 7585-7599, 2020.
- [11] K. Krishnaveni and J. Ravichandran, "Aqueous extract of leaves of *Morinda tinctoria* as a corrosion inhibitor for aluminum in sulphuric acid medium," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 29, no. 14, pp. 1465-1482, 2015/07/18 2015.
- [12] R. S. Nathiya et al., "Synthesis, Characterization and Inhibition Performance of Schiff Bases for Aluminium Corrosion in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution," vol. 6, 2019.

- [13] A. K. Mishra and R. Balasubramaniam, "Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides," *Corrosion Science*, vol. 49, no. 3, pp. 1027-1044, 2007/03/01/ 2007.
- [14] S. Abdelaziz , M. Benamira , L. Messaadia , Y. Boughouaes , H. Lahmer , A. Boudjerda "Green corrosion inhibition of mild steel in HCl medium using leaves extract of *Aebutus unedo* L. plant: AN experimental and computational approach" , *colloids and surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* , 619 126496 ,2021.
- [15] A. Belakhdar , H. Ferkous , S. Djellali , R. Saheoui , H. Lahbib , Y. Ben Amer , A. Erto , M. Balsamo , Y. Benguerba , "Computational and experimental studies on the efficiency of *Rosmarinus officinalis* polyphenols as green corrosion inhibitors for XC48 steel in acidic medium" *colloids and surfaces A* , 606 125458 , 2020.
- [16] S. A. Umoren, M. M. Solomon, U. M. Eduok, I. B. Obot, and A. U. Israel, "Inhibition of mild steel corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 2, pp. 1048-1060, 2014/06/01/ 2014.
- [17] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, and G. Venkatachari, "Influence of halide ions on the adsorption of diphenylamine on iron in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 19, pp. 4080-4088, 2006/05/20/ 2006.
- [18] K. F. Khaled and M. M. Al-Qahtani, "The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution: Chemical, electrochemical and theoretical studies," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 113, no. 1, pp. 150-158, 2009/01/15/ 2009.
- [19] A. Fouda, A. Eldesoky, A. El-Sonbati, and S. F. Salam, "Prop-2-en-1-one Derivatives as Corrosion Inhibitors for Copper in 1 M HNO<sub>3</sub>," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 9, pp. 1867-1891, 04/01 2014.
- [20] A. Fouda, F. Heikal, and M. Radwan, "Role of some thiadiazole derivatives as inhibitors for the corrosion of C-steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>," *Journal of Applied Electrochemistry - J APPL ELECTROCHEM*, vol. 39, pp. 391-402, 03/01 2009.
- [21] K. C. Emregül and M. Hayvalı, "Studies on the effect of a newly synthesized Schiff base compound from phenazone and vanillin on the corrosion of steel in 2M HCl," *Corrosion Science*, vol. 48, no. 4, pp. 797-812, 2006/04/01/ 2006.
- [22] A. Kokalj, "Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 2, pp. 745-755, 2010/12/30/ 2010.
- [23] S. Hong, W. Chen, H. Q. Luo, and N. B. Li, "Inhibition effect of 4-amino-antipyrine on the corrosion of copper in 3wt.% NaCl solution," *Corrosion Science*, vol. 57, pp. 270-278, 2012/04/01/ 2012.

- [24] A. Sedik et al., "Dardagan Fruit extract as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical and surface morphological studies," vol. 107, pp. 189-200, 2020.
- [25] M. Rahuma, "Corrosion Inhibition of 316 Stainless Steel in 20%(W/W) HCl Solution using Dithizone," American Journal of Applied Chemistry, vol. 2, p. 1, 01/01 2014.
- [26] A. K. Singh and M. A. J. C. S. Quraishi, "Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution," vol. 52, pp. 152-160, 2010.

## **Conclusion et perspectives**

---

---

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'effet inhibiteur de quelques extraits de la plante *Glyrhiza glabra L* obtenus par trois différentes méthodes d'extraction à savoir : l'extraction par reflux, par micro-ondes et par bain à ultrason sur la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M. Cette étude a été menée en faisant varier les concentrations d'inhibiteur (de 50 à 500 ppm) afin de déterminer l'efficacité inhibitrice de ces inhibiteurs verts. Les résultats obtenus à partir des techniques électrochimiques (suivi du potentiel en circuit ouvert, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) ont permis de mettre en évidence les points suivants :

- ✓ Le meilleur rendement d'extraction a été obtenu avec l'extraction par reflux, suivi de l'extraction assistée par micro-ondes et enfin par bain à ultrason.
- ✓ L'extrait obtenu par reflux est apparu comme l'extrait le plus riche en flavonoïdes et polyphénols suivi par l'extrait micro-ondes et enfin l'ultrason.
- ✓ Les trois extraits testés ont un effet protecteur excellent même à de très faibles concentrations. Néanmoins, l'extrait obtenu par reflux présente la meilleure efficacité inhibitrice suivi par l'extrait micro-ondes puis l'extrait par bain à ultrason.
- ✓ L'efficacité inhibitrice de ces extraits devient de plus en plus significative avec l'augmentation de la concentration.
- ✓ Les observations au microscope optique métallographique ont révélé la présence d'une couche protectrice dû à l'adsorption des molécules actives sur la surface de l'acier.
- ✓ L'étude du mécanisme d'adsorption des trois extraits a montré que l'adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir. Cette étude a également permis de mettre en évidence la physisorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal.

---

## Perspectives

Cette étude nous a permis d'aboutir à des résultats assez satisfaisants. Cependant, elle nécessite des études complémentaires comme travaux futurs pour mieux mettre en valeur les extraits étudiés, en particulier :

- ✓ L'étude de l'effet de la température, du pH et de l'hydrodynamique sur le pouvoir protecteur des inhibiteurs.
- ✓ La caractérisation du film protecteur formé par microscopie à force atomique (AFM) et par spectroscopie de photoélectron (XPS).
- ✓ L'évaluation de l'efficacité des extraits sur le comportement à la corrosion d'autres métaux tels que les alliages aluminium et les alliages de cuivre,
- ✓ Une étude de modélisation moléculaire est nécessaire dans le but d'étudier le mode de formation du film protecteur sur la surface métallique et bien comprendre le lien entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice.

## Résumé

Ce travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M par les extraits de la plante *Glycyrrhiza glabra* L. La première partie a été consacrée à la préparation des différents extraits et les dosages des polyphénols et des flavonoïdes. La deuxième partie traite les différentes méthodes électrochimiques utilisées afin d'évaluer le pouvoir inhibiteurs des extraits de la plante. La préparation des extraits a été faite par trois méthodes différentes à savoir : l'extraction par reflux, par micro-ondes et par bain à ultrason. L'extrait obtenu par reflux possède la teneur la plus élevée en polyphénols totaux et flavonoïdes suivi par l'extrait micro-ondes et enfin l'extrait ultrason. Nous avons montré par les techniques électrochimiques que ces extraits inhibent efficacement la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M. L'extrait reflux est apparu toujours comme l'inhibiteur prometteur. L'analyse de la surface en absence et en présence de l'extrait obtenu par reflux à la concentration optimale (500 ppm) a permis la visualisation d'une couche adhérente et stable sur la surface de l'acier.

**Mot clés :** *Glycyrrhiza glabra* L, extraction, corrosion, inhibiteurs, acier doux.

## Abstract

This work aims to the study of the inhibition of mild steel corrosion in 1M hydrochloric acid by *Glycyrrhiza glabra* L plant extracts. The first part was devoted to the preparation of the different extracts and the dosages of polyphenols and flavonoids. The second part deals with the different electrochemical methods used to evaluate the inhibitory effect of the extracts. The preparation of the extracts was made by three different methods namely: extraction by reflux, by ultrasonic bath and by microwave. The extract obtained by reflux has the highest content of total polyphenols and flavonoids followed by the microwave extract and finally ultrasonic bath. We have also shown by electrochemical techniques that these extracts effectively inhibit the corrosion of mild steel in a 1M hydrochloric acid medium. The reflux extract always appeared as the promising inhibitor. The analysis of the surface in the absence and in the presence of the extract obtained by reflux at the optimal concentration (500 ppm) allowed the visualization of an adherent and stable layer on the steel surface.

**Key words:** *Glycyrrhiza glabra* L, extraction, corrosion, inhibitor. Mild steel.

## ملخص

خصص هذا العمل لدراسة تثبيط تآكل الفولاذ الطري في حمض الهيدروكلوريك 1 م بواسطة مستخلصات نبات عرق السوس *Glycyrrhiza glabra* L. خصص الجزء الأول لتحضير المستخلصات المختلفة وتحديد نسبة البوليفينول والفلافونويد. الجزء الثاني يتناول الطرق الكهروكيميائية المختلفة المستخدمة لتقييم القوة التثبيطية لمستخلصات النباتات. تم تحضير المستخلصات بثلاث طرق مختلفة وهي: الاستخلاص بالارتجاع والميكروويف والحمام فوق الصوتي يحتوي المستخلص الذي تم الحصول عليه بالارتجاع على أعلى محتوى من إجمالي البوليفينول والفلافونويد يليه مستخلص الميكروويف وأخيراً الموجات فوق الصوتية. لقد أظهرنا من خلال التقنيات الكهروكيميائية أن هذه المستخلصات تمنع بشكل فعال تآكل الفولاذ الطري في وسط حمض الهيدروكلوريك 1 مولاري ويظهر مستخلص الارتجاع دائماً كمثبط واعد سمح تحليل السطح في غياب وبوجود المستخلص الذي تم الحصول عليه بالارتجاع عند التركيز الأمثل (500 جزء في المليون) برؤية طبقة ملتصقة وثابتة على سطح الفولاذ.

**الكلمات المفتاحية:** عرق السوس, الاستخلاص, التآكل, مثبتات التآكل, الفولاذ الطري .