

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ Larbi Ben M'Hidi -Oum El Bouaghi
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DES SCIENCES DE LA NATURE ET
DE LA VIE
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Numéro d'ordre :

Série :



Une thèse pour l'accomplissement des exigences pour le degré de
Doctorat 3^{ème} cycle LMD en chimie
Option: Chimie des Matériaux
réalisé par:

HIBA MAHFOUD

Application des différentes méthodes
électrochimiques aux phénomènes d'interfaces


Comité de thèse :

Président de Jury :	Pr. Sid Assia	Université Larbi Ben M'hidi Oum el bouaghi
Directeur de thèse :	Pr. Morakchi Karima	Université Badji Mokhtar-Annaba
Co-Directeur de thèse :	Dr. Hamel Abdellah	Université Badji Mokhtar-Annaba
Examineur :	Pr. Boukhouiete Amel	Université Badji Mokhtar-Annaba
Examineur :	Dr. Hazorli Abdelkrim	Université Larbi Ben M'hidi Oum el bouaghi

Année Universitaire:
2022/2023



*A la personne qui a cru que je peut y'arriver
malgré tous ...*

A moi



Remerciement

الحمد لله موصولاً كما وجباً فهو الذي برداء العزة احتجياً ... الباطن ... الظاهر ... الحق الذي عجزت عنه المدارك لما امعنت طلباً ... علا
عن الوصف من لا شيء يدركه وجل عن سبب من اوجد السبب ... والشكر لله في بدء ومختتم فالله اكرم من اعطى ومن وهباً ... ولولا
فضله و توفيقه ما كان لهذا العمل ان يوجد ...
فالحمد لله بكرة و اصيلاً ... الحمد لله الكريم.

Mes remerciements les plus distingués à tous ceux qui m'ont apporté leurs aides, soutiens et conseils...
Ces actes étaient précieuses pour moi, et ils m'ont fait avancer en réalisant cette thèse.

Pour cela,

Je remercie tous les membres de ma famille pour leur soutien et encouragement qui n'a j'aurais cessé durant tout mon cursus. Je les remercie aussi d'avoir été toujours là quand j'avais besoin et même quand je ne m'attendais pas.

Je remercie le **Pr. Morakchi Karima** et le **Dr. Hamel abdellah** d'avoir accepté de diriger ce travail, Ils étaient professionnels, généreux disponibles et de très bons conseillers.

Je tiens également à remercier le **Pr. Benahmed Merzoug** pour sa disponibilité son aide inconditionnelle et ses conseils précieuses, merci infiniment !

Mes remerciements aussi au **Dr. Boudiba Sameh** pour ses conseils son encouragement son professionnalisme et son aide... je lui suis reconnaissante, grand merci !

J'aimerais également remercier ceux qui m'ont fourni des produits, matériels ou équipements : commençant par le **Pr. Saida Zougar** 'la généreuse' d'Annaba, je remercie également le **Pr. Smaali** et **M^{lle} Souad** l'ingénieur de « Tébéssa », je remercie notamment le **Dr. Benjamaa Amel** (URASM et CRE Annaba), sans oublier aussi le **Pr. Aouf** et son collaborateur le **Dr. Kettir hassen**, je remercie également ma copine le **Dr. Khennaoui Amina Aicha** pour son aide et son encouragement sans oublier les superbes moments de joie et de folie qu'on a passé ensemble durant cette formation doctorale, ravie de vous connaître **Mina** !

Mes remerciements profonds au **Pr. Sid Assia** d'avoir accepté de présider la comité de jury de cette thèse, notamment pour ses conseils et sa disponibilité en mettant à notre disposition toutes les informations nécessaires.

Mes remerciements au **Dr. Hazorli Abdelkrim** qui a eu l'amabilité d'accepter d'être examinateurs de cette thèse.

Mes remerciements au **Pr. Boukhouiete Amel** qui a eu aussi l'amabilité d'accepter d'être examinatrice de cette thèse.

Je désire aussi remercier mon Marie **Mr. ALLAG Seif-Eddine** pour ses contributions son aides et encouragements, très reconnaissante !

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers **Dr. Hab. Nicole JAFFREZIC-RENAULT** Directeur de Recherche CNRS-France pour sa disponibilité et sa bonne foi.

Enfin, je tiens à témoigner toute ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse sans se connaître, que Dieu vous bénisse.

Merci énormément

Liste des abréviations

PH:	Potentiel d'hydrogène.
AISI:	American Iron and Steel Institute.
O, N, S, P:	Oxygène, azote, soufre, phosphore.
Cl, Br⁻, I⁻:	Chlorure, Bromure, Iodure.
HCl:	Acide chlorhydrique.
1M:	Une fois molaire.
ECS:	Electrode au Calomel Saturé.
CPE:	Elément à Phase Constante.
NACE:	National Association of Corrosion Engineers.
OCP:	Potentiel a Circuit Ouvert.
K:	Kelvin.
Hz:	Hertz.
SIE:	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.
EDLF:	Extrait dichlorométhane de la plante <i>Lamium flexuosum</i> Ten.
DOP:	dioctylphtalate.
f:	Fréquence.
F:	Constante de Faraday.
IES:	Impedance electrochemical spectroscopie.
ISE:	Ion sensitive électrode.
THF:	tétrahydrofuranne.
Pt:	Platine.
PVC:	Chlorure de polyvinyle.
Q:	Charge électrique totale.
Z:	Impédance.
V:	Vitesse de balayage.
T:	Température absolue.
R_{tc}:	Résistance de transfert de charge.

- R_s** : Résistance d'électrolyte.
- R_p** : Résistance de polarisation.
- R** : Constante des gaz parfaits.
- Ox** : Forme oxydante.
- j** : Nombre complexe.
- I** : Intensité du courant.

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
E_p	Potentiel de pic	V
C_{dc}	Capacité de la double couche	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
C	Concentration	(mg/l) ou (ppm)
K	Constante d'équilibre de la réaction	l/mg
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mol
β_a	Coefficients de TAFEL anodique	V/décade
β_c	Coefficients de TAFEL cathodique	V/décade
I_{corr}	Intensité du courant de corrosion	A
i_{corr}	Densité du courant de corrosion	A/m ²
ΔE	Différence de potentiel	V
ΔI	Différence de densité de courant	A
EI	Efficacité inhibitrice	%
ΔG^0_{ads}	Energie d'adsorption libre	J/mol
K_{ads}	la constante d'équilibre du processus d'adsorption	L mg ⁻¹
ΔH^0_{ads}	L'enthalpie standard d'adsorption	kJ mol ⁻¹
ΔS^0_{ads}	l'entropie standard d'adsorption	J mol ⁻¹ K ⁻¹
E_a	l'énergie d'activation apparente	kJ/mol

F	Fréquence	Hz
Ω	Fréquence angulaire ou pulsation	rad.s ⁻¹
Z	Impédance	Ohm.cm ²
E	Potentiel	V
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/ECS
R_p	Résistance de polarisation	Ω .cm ²
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω .cm ²
θ	Taux de recouvrement	-
T	Température	K
t	Temps	Sec
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mm/an
S	surface de l'électrode	cm ²
α	paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface	-

Liste des tableaux

- Table 1.1** Inhibiteurs à base d'extraits.
- Table 2.1** Constantes de solubilité de différentes espèces de plomb qui peuvent être formées à la surface de conduites exposées à de l'eau potable..
- Table 4.1** Principaux groupements de la lignine exprimés en fonction de 100 unités C9.
- Table 4.2** Principales valeurs des bandes de lignine observées en infrarouge.
- Table 4.3** La composition chimique des noyaux d'olives.
- Table 4.4** Affectation des signaux dans le spectre RMN 1H.
- Table 4.5** Les bandes FTIR observées dans la lignine Kraft.
- Table 4.6** Paramètres d'élution en gradient pour l'analyse HPLC.
- Table 4.7** Résultats HPLC d'extrait de noyaux d'olives.
- Table 4.8** Comparaison avec les travaux rapportés sur la détection du Pb²⁺.
- Table 5.1** Composition chimique standard de l'acier A 516 Gr 70.
- Table 5.2** Influence de la concentration d'EDLF sur l'efficacité inhibitrice à différentes Températures (20–50) °C.
- Table 5.3** Coefficient de corrélation.
- Table 5.4** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EDLF sur la surface de l'acier A 516 GR-70 à différentes températures.
- Table 5.5** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de EDLF sur la surface de l'acier A 516 GR-70 dans la solution de 1M HCl.
- Table 5.6** Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de l'EDLF.
- Table 5.7** Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice décrivant le comportement à la corrosion de l'acier A 516 GR-70 dans 1MHCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de EDLF à la température 20 °C.
- Table 5.8** Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier A 516 GR-70 dans 1M HCl à 20 °C.
- Table 5.9** Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'EDLF.
- Table 5.10** Résultats des essais d'impédance électrochimique dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'EDLF.
- Table 5.11** Les résultats des tests phytochimiques..
- Table 5.12** Paramètres calculés de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier au carbone dans 1 M HCl pour différentes concentrations de LFMDE (0-1000 ppm) en utilisant l'Eq. (5.15).

Liste des Figures

Figure (Chapitre. N°)	Titre
I.1	Schéma simplifié des composants principaux d'un capteur chimique en contact avec l'analyte à détecter.
I.2	Classification des transducteurs <i>électrochimiques</i> .
I.3	Courbe d'étalonnage du capteur.
I.4	Domaine de linéarité du capteur.
I.5	Définition du temps de réponse à n%.
I.6	Allure de la réponse d'un système lent.
I.7	Allure de la réponse <i>d'un système rapide</i> .
I.8	Schéma général d'un (bio)capteur électrochimique.
I.9	Représentation schématique des différents biorécepteurs.
I.10	La diffusion du substrat S et du produit P dans une couche enzymatique.
II.1	Diagramme de Pourbaix du plomb pour une eau ayant une alcalinité de 50 mg/L CaCO ₃ .
III.1	Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion.
III.2	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de TAFEL.
III.3	Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.
III.4	Schéma d'une fonction de transfert.
III.5	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.
III.6	Tracé de l'équation (III.13) pour 2 systèmes : (1) fer en milieu sulfurique à 10 Hz, (2) nickel passif en milieu sulfurique à 40 Hz.
III.7	Tracés de ΔE (relevé au point d'incurvation de la courbe tirée de l'équation (III.13)) en fonction de fréquence et du potentiel de polarisation (courbe U1, U2, U3), pour un système électrochimique donné.
III.8	Représentation schématique de la double couche par Kauffman (les points dans l'électrode représentent des charges négatives).
III.9	Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés : a) électrode bloquante idéalement polarisable, b) électrode bloquante avec comportement CPE, c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, d) modèle de Randles et e) modèle du film de peinture.

III.10	Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist.
III.11	Tracés des diagrammes d'impédance selon la représentation de Bode.
III.12	Effet de la correction de la chute ohmique sur la représentation de Bode, à comparer à la figure III.11.
III.13	Détermination du paramètre α à partir de la pente de la courbe dans la représentation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques.
III.14	Tracé du rapport Q_{eff}/Q_{dl} en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques. Ici l'auteur a choisi de tracer le rapport car Q_{dl} (équivalent de Q_{dc}) est connu.
IV.1	Chemical formula of polyvinyl chloride.
IV.2	La molécule de valinomycine.
IV.3	Les trois principaux monolignols qui donnent naissance à la lignine : l'alcool coniférylique, l'alcool sinapylique et l'alcool p-coumarylique.
IV.4	Traitement de noyaux avant extraction.
IV.5	Processus de la macération et extraction.
IV.6	concentration et conservation de l'extrait.
IV.7	Extrait des Noyaux d'olives.
IV.8	Équipement du spectromètre RMN.
IV.9	Spectre RMN enregistré pour l'extrait obtenue.
IV.10	Spectrophotomètre Infra-rouge à transformateur de Fourier
IV.11	Spectre FTIR de la lignine extraite des noyaux d'olive.
IV.12	Analyse par HPLC de l'extrait de noyau d'olive.
IV.13	Etapes d'élaboration de la membrane polymérique.
IV.14	Optimization de potential : - 50 mV, 0 mV, +50 Mv.
IV.15	Z de Nyquist : (a) Platine nu. (b) Electrode modifiée. (c) Circuit équivalent de Randles.
IV.16	Voltammogrammes cycliques 10 ⁻³ M [Fe(CN) ₆] ^{3-/4-} dans 1 M KNO ₃ , (a) Electrode nue, (b) Electrode modifiée.
IV.17	Détermination du taux de recouvrement d'électrode en platine fonctionnalisée
IV.18	Détermination du taux de recouvrement d'électrode en platine fonctionnalisée
IV.19	Tracés de Nyquist dans 1 M KNO ₃ , à -0.5 V pour la détection de différentes concentrations de Pb ²⁺ .

IV.20	Tracés de $ \log Z - Z_0 $ en fonction de $\log [Pb^{2+}]$ de 10^{-9} à 10^{-4} M. La réponse est presque linéaire ($R^2=0,97$).
V.1	Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps.
V.2	Les différentes étapes suivies lors des essais gravimétriques.
V.3	Illustration tridimensionnel de l'évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration EDLF dans la solution 1M HCl à différentes températures.
V.4	Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'EDLF dans la solution 1M HCl à différentes températures.
V.5	Isotherme d'adsorption de Freundlich opté pour l'EDLF sur la surface de l'acier A 516 GR-70 en considérant la variation du taux de recouvrement ($\log \theta$) en fonction de ($\log C$) tracé pour des différentes températures.
V.6	Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température.
V.7	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température.
V.8	Tracé d'Arrhenius de $\ln (V_{corr}/T)$ en fonction de T en absence et en présence de l'EDLF.
V.9	Variation de $\Delta E^{\circ a}$ et $\Delta H^{\circ a}$ en fonction de la concentration de l'EDLF.
V.10	Photographie de l'électrode de travail.
V.11	Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.
V.12	Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique locale et les courbes de polarisations, comprenant une contre-électrode, une électrode de référence, une électrode de travail.
V.13	Evolution du potentiel d'abandon dans la solution à 1M de HCl sans et avec l'ajout de EDLF à 20°C.
V.14	Courbes de polarisation de l'acier A 516 GR-70 dans la solution à 1 M HCl à différentes concentrations de l'EDLF a 20°C.
V.15	Impédance électrochimique de l'acier A 516 GR-70 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'EDLF (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20°C.
V.16	Evolution des paramètres cinétiques de l'acier A 516 GR-70 dans la solution à 1M HCl en ajoutant l'EDLF à 20 °C : (a) : Résistance de transfert de charge (b) : Densité de courant de corrosion, (c) : Capacité de double couche.
V.17	Courbes de polarisation obtenues pour différentes températures dans la solution de 1M HCl sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'EDLF.
V.18	Courbes de S.I.E obtenues pour les températures (20, 30 ,40et 50) °C dans la solution de 1M HCl sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'EDLF.
V.19	Résultats du test de présence des coumarines.
V.20	Résultats du test de présence des tanins.
V.21	Structure générale des familles de molécules présente dans l'extrait.

V.22	Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone A516 Gr 70 dans 1M HCl avec et sans EDLF avec données d'impédance calculées en utilisant le modèle d'équation (V.15).
V.23	Gamme haute fréquence des tracés de Nyquist expérimentaux de l'acier au carbone A 516 Gr 70 dans 1M HCl avec et sans EDLF et impédance calculée en utilisant l'équation (V.15).
V.24	Tracé de Bode pour l'acier au carbone A516 Gr-70 dans 1.0 M HCl en présence de 900ppm de LFMDE.
V.25	Données expérimentales ajustées pour 200 ppm de l'acier A516 Gr 70 étudiés avec LFDME dans 1M HCl avec circuit électrique équivalent (correctif et réel) utilisant les paramètres (LHF = 1.42×10^{-6} H.cm ² , RHF = 2.57Ω .cm ² , Rct1 = 21.96 Ω .cm ² , Q1 = $5.16 \times 10^{-4} \Omega$ -1.Sn.cm ⁻² , n1=0.72, Rct2 = 319.0 Ω .cm ² , σ LF = $1.54 \times 10^{-9} \Omega$.cm ² Hz ^{-0.5} , Q2 = $2.11 \times 10^{-4} \Omega$ -1.Sn.cm ⁻² , and n2=0.878).
V.26	Images AFM bi et tridimensionnelles du témoin A 516 Gr 70 CS (a), dans 1.0 M HCl sans inhibiteur (b) et dans 1.0 M HCl contenant 900 ppm de LFMDE (c).
V.27	Efficacité inhibitrice obtenue par les trois techniques dans la solution 1M HCl et à différentes concentrations de l'EDLF et à 20 °C.

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des symboles

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale

Chapitre I : Etat de L'art sur Les Capteurs et les Inhibiteurs

1.1 Capteurs électrochimiques - Électrodes sélectives aux ions (ESI)	1
1.1.1 Brève histoire des ESI	1
1.1.2 Définition et principe de fonctionnement	2
1.1.3 Classification	4
1.1.4 Grandeurs d'influence	7
1.1.5 Paramètres caractéristiques des capteurs :	7
1.2 Les Biocapteurs	11
1.2.1 Historique	11
1.2.2 Définition	12
1.2.3 Le biorécepteur	12
1.2.4 Classification des biocapteurs	13
1.2.5 Classification des biocapteurs selon le type de biorécepteur	14
1.3 Etat de l'art des inhibiteurs verts :	16
1.3.1 Définition d'un inhibiteur	14
1.3.2 Inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle :	16

Chapitre II : Les Micropolluants métalliques

2.1 Généralité :	25
2.1.1 Définition des micropolluants	25
2.1.2 Origine des micropolluants	25
2.1.3 Les principaux micropolluants :	26
2.1.4 Le plomb	27

Chapitre III : Méthodes & Techniques électrochimiques

3.1 Introduction	41
----------------------------	----

3.2 Méthode gravimétrique	41
3.3 L'étude électrochimique	41
3.3.1 Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert	42
3.3.2 Courbes de polarisation	42
3.3.3 La voltammétrie cyclique	45
3.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle ou SIE	46

Chapitre IV : Elaboration de membrane polymérique destinée à la détection des traces de Pb²⁺

4.1 Introduction	63
4.2 Concepts généraux	63
4.2.1 Les Membranes	63
4.2.2 Matrice, Polymère et les plastifiants	64
4.2.3 Complexe Lignine-métal :	69
4.3 Matériaux et Membrane	70
4.4 Extraction des noyaux d'olives	71
4.4.1 Confirmation de la présence des groupements de la lignine en extrait	73
4.5 Élaboration de la membrane polymérique	80
4.6 Caractérisation de la détection des ions Pb ²⁺ par l'électrode au Platine Modifié à base d'extrait d'olive comme ionophore	82
4.6.1 Optimisation du potentiel	82
4.6.2 Spectre Nyquist Z platine nu, électrode modifiée	83
4.6.3 Caractérisation par voltammétrie cyclique	84
4.6.4 Détermination du taux de recouvrement de l'électrode modifiée	85
4.6.5 Détection des ions Pb ²⁺ par spectroscopie d'impédance électrochimique.	86

Chapitre V : Investigation mathématique et électrochimique de l'extrait de la plante

Lamium flexuosum en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier A516 Gr 70

5.1 Introduction	99
5.2 Matériau et électrolyte	99
5.2.1 Matériau	99
5.2.2 Matériau végétale	99
5.2.3 Electrolyte	99

5.3 Optimisation du temps d'immersion des essais de corrosion	100
5.4 Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait dichlorométhane de la plante <i>Lamium flexuosum Ten</i>	101
5.4.1 Méthode gravimétrique	101
5.4.2 Techniques électrochimiques	115
5.5 Optimisation du circuit électrique équivalent « CEE » par system de minimisation multidimensionnel	133
5.5.1 Méthode d'optimisation et circuit électrique « CEE » proposé	133
5.6 Etudes morphologiques de surface :	141
5.6.1 Microscope à force atomique (AFM) :	141
Conclusion Générale et perspectives	149
Annexe I : Nuance de l'acier utiliser A 516 Gr 70	152
Annexe II : Les analyse RMN ¹H ¹³C	156
Les Articles	160
Abstract	189
Résumé	190
المخلص	191

Introduction Générale

« On se laisse de tout, Sauf de comprendre »

- Virgile -

Introduction Générale

L'objectif général de ces travaux de thèse est l'étude des phénomènes d'interface électrodes /électrolyte par application des méthodes électrochimiques et non électrochimiques la gravimétrie, la voltammétrie cyclique et surtout la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique, décrivant les caractéristiques physico chimiques de l'interface de façon plus complètes.

Le premier volet est dédié à l'élaboration de capteur électrochimique de type impedancemétrique basé sur une substance naturelle destiné a la détection des ions de plomb (Pb^{2+}) en milieu aqueux.

les métaux lourds tels que le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), l'arsenic (As), le zinc (Zn), le cuivre (Cu) et le nickel (Ni) sont toxique et nocifs pour la vie aquatique et provoquent diverses maladies et troubles lorsqu'ils s'accumulent dans le corps humain par le biais de la chaîne alimentaire[1]. En raison de l'impact de divers polluants sur l'environnement, il est important de développer des méthodes de séparation pour la détermination sélective et sensible de ces espèces dans les échantillons environnementaux, en particulier les échantillons d'eau[2].

Le développement de nouvelles stratégies pour la détection des métaux lourds est devenue indispensable[3–5]. D'où L'intérêt scientifique porté aux capteurs chimiques. Toutefois la manipulation chimique de la surface d'une électrode est une étape importante vers le contrôle de la structure de l'interface électrode/ électrolyte, avec comme objectif améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques.[6]

L'étude des transferts d'ions métalliques à l'interface d'électrode modifiée représente une base intéressante pour le développement de capteurs électrochimiques. La modification de surfaces électroactives par dépôt ou électrodéposition de polymères représente un vaste domaine de recherche, donnant lieu à de nombreux articles chaque année. En ce qui concerne l'analyse des traces des métaux, les films polymères permettent l'immobilisation sur l'électrode d'un grand nombre de ligands qui peuvent complexer les ions métalliques à accumuler[7–10]. Les polymères utilisés pour la modification de surface peuvent être naturels ou préparés via synthèse chimique[7].

Au cours des dernières années, les ionophores extraits de matériaux naturels sont les plus utilisés pour fonctionnaliser des électrodes modifiées pour la détection d'ions métalliques. La lignine est une substance durable dotée de propriétés d'échange d'ions très intéressantes qui en font un adsorbant pour les métaux lourds et un nouveau ligand pour les capteurs chimiques. La lignine est un polymère naturel abondant présent dans la biomasse lignocellulosique (15-30% en poids), avec la cellulose et les hémicelluloses[11]. Il est largement reconnu que la lignine est un polymère phénolique amorphe composé de fragments de type phénylpropane : alcool p-coumarylique, alcool sinapylique et alcool coniférylique[12,13].

Cependant ; La lignine a fait l'objet d'une attention considérable pour l'adsorption de différents types de contaminants organiques et inorganiques dans l'eau, en raison de ses propriétés physicochimiques uniques, de sa biocompatibilité, de son faible coût, de son abondance et de l'existence de sites actifs dans ses molécules[4].

C'est dans ce contexte que notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un « ionophore vert » la lignine, pour fonctionnaliser l'électrode en platine modifiée par le dépôt d'une membrane polymérique à base de polychlorure de vinyle (PVC) incorporant la lignine extraite du noyau d'olive destinée à la détection d'ions Pb^{2+} .

Le deuxième volet a été consacré à l'utilisation d'un inhibiteur aussi naturel extrait d'une plante de la flore algérienne dite : *Lamium Flexuosum* contre la corrosion de l'acier au carbone A516 Gr70.

L'acier au carbone qui est un matériau couramment utilisé pour diverses applications industrielles et techniques en raison de ses excellentes propriétés, telles que sa haute résistance structurelle et mécanique, et surtout de son faible coût [14]. Cette large utilisation le rend très vulnérable à la corrosion, en particulier dans les milieux agressifs.

Pour pallier à ce problème, qui est nuisible à la fois à l'environnement et à l'économie, différents moyens sont employés comme l'utilisation de produits inhibiteurs. Comme on le sait, la majorité des inhibiteurs utilisés dans les industries sont synthétiques vu la présence d'hétéroatomes dans leur squelette tels que l'azote, l'oxygène, le soufre, et les doubles liaisons conjuguées, qui sont généralement responsables d'une excellente protection contre la corrosion en milieu acide [15,16]. Néanmoins, les principaux problèmes majeurs associés à la plupart de ces produits sont leur toxicité élevée envers l'environnement et les êtres humains, ainsi que leur coût de production élevé. Afin d'éviter ces inconvénients, il est nécessaire de développer des inhibiteurs de corrosion inoffensif à la fois vis-à-vis de l'environnement « Écologiques » et à moindre coût.

Les produits naturels sont l'une des questions qui ont attiré le plus d'attention ces dernières années [17], ils ont été utilisés pour inhiber la corrosion dans les solutions acides, tels que les extraits de *Lanneacorom andelica*[18], les feuilles de *Ginkgo*[9], *Saccocalyx satureioides* [19], *Reutera lutea* [20], *Bupleurum lancifolium*[21], *Taxus baccata*[22], *Echium italicum* L.[23], Ces résultats intéressants ont été obtenus parce que les extraits de plantes contenaient dans leur squelette une multitude de composés hétérocycliques avec des hétéroatomes (N,O,S).

La plante *Lamium flexuosum*, qui appartient à la famille des Lamiacées, est une plante qui pousse spontanément sur une grande surface dans les hautes montagnes d'Algérie à Djurdjura, Babors, el Hodna, et el Aurès. Cette plante a été largement utilisée dans différentes préparations traditionnelles pour lutter contre certaine pathologie Cette large utilisation est due à la variété de métabolites comme les phénols totaux, les flavonoïdes, les tanins, les acides galliques, les anthocyanes, les mucilages, les stéroïdes et les terpènes, et les composés réducteurs. mais aussi une grande quantité de minéraux [24]. Mais cette utilisation n'a jamais été dans le domaine d'inhibition à la corrosion. Toutefois, notre contribution ayant pour objectif l'utilisation de *Lamium flexuosum* comme inhibiteur pour lutter contre la corrosion de l'acier au carbone A 516 Gr 70 en milieu acide (1 M HCl). A ces fins, diverses techniques telles que les mesures de perte en poids, les courbes de polarisation, et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été utilisées. En outre, un programme de système de minimisation multidimensionnelle a été utilisé pour dynamiser cette enquête et d'optimiser le circuit électrique équivalent (CEE) pour les données EIS enregistrées.

Afin de mieux traiter notre travail nous l'avons divisé en 5 chapitres :

Le premier chapitre a été consacré à l'état d'art sur les capteurs (bio) chimiques sélectifs aux ions, en décrivant leurs principes de fonctionnement et leurs classifications selon leur mode de transduction et la nature de l'élément à détecter, ensuite nous avons présenté une généralité sur les Caractéristiques métrologiques du capteur. Aussi un bref récapitulatif sur l'état de l'art sur les travaux récents sur les inhibiteurs de corrosion efficace et écologique.

Le second chapitre a été dédié aux micropolluants métalliques leurs origine, normes de toxicité en générale puis en ses concentré sur le cas du plomb l'élément sujet d'étude arrivant à son impact sur la santé humaine.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté les différentes techniques utilisées dans nos études que ce soit les techniques électrochimiques tels que la spectroscopie d'impédance électrochimique la polarisation potentiodynamique la voltamétrie cyclique et une méthode non-électrochimique couramment utilisé appelé la gravimétrie.

Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude du capteur électrochimique que nous avons fonctionnalisé avec l'ionophore extrait de noyau d'olive commençant par l'extraction jusqu'à l'étude de sa réponse vis-à-vis l'élément de Pb^{2+} a détecté.

Dans le cinquième chapitre une deuxième étude électrochimique a été mener sur l'effet inhibiteur d'un extrait aussi d'origine naturel issue de la plante *Lamium Flexuosum* qui a été utilisé pour la protection de l'acier A516 Gr70 dans un milieu acide 1M HCl là où on a exploité plusieurs techniques électrochimiques tels que : EIS, LPR et non électrochimique tel que la gravimétrie.

Et enfin une clôture par la conclusion générale et perspectives.

Références

- [1] Anon Antioil Ag₃PO₄ Nanoparticle/Polydopamine/Al₂O₃ Sandwich Structure for Complex Wastewater Treatment: Dynamic Catalysis under Natural Light | ACS Sustainable Chemistry & Engineering
- [2] Anon Application of ion-imprinted polymer synthesized by precipitation polymerization as an efficient and selective sorbent for separation and pre-concentration of chromium ions from some real samples | SpringerLink
- [3] Anon Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals - ScienceDirect
- [4] Anon Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic, organic and bio-materials - ScienceDirect
- [5] Yanaz Z, Filik H and Apak R 2010 Development of an optical fibre reflectance sensor for lead detection based on immobilised arsenazo III *Sensors and Actuators B: Chemical* **147** 15–22
- [6] Anon Jean Claude e Moutet. Materiaux moléculaires d'électrode : catalyse et analyse .Electrochimie organique l'actualité chimique. aout-septembre 1993 - Recherche Google
- [7] Anon Frontiers | Electrochemical sensors and devices for heavy metals assay in water: the French groups' contribution | Chemistry
- [8] Trojanowicz M 2003 Application of conducting polymers in chemical analysis *Microchimica Acta* **143** 75–91
- [9] Li X, Wang Y, Yang X, Chen J, Fu H, Cheng T and Wang Y 2012 Conducting polymers in environmental analysis *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **39** 163–79
- [10] Martín-Lara M Á, Calero de Hoces M, Ronda Gálvez A, Pérez Muñoz A and Trujillo Miranda M C 2016 Assessment of the removal mechanism of hexavalent chromium from aqueous solutions by olive stone *Water Science and Technology* **73** 2680–8
- [11] Thakur V K, Thakur M K, Raghavan P and Kessler M R 2014 Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2** 1072–92
- [12] Anon Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective | Chemical Reviews
- [13] Zakzeski J, Bruijninx P C A, Jongerius A L and Weckhuysen B M 2010 The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals *Chem. Rev.* **110** 3552–99
- [14] Anon A.S. Yaro, A.A. Khadom, R.K. Wael, Alex. Eng. J, 2013, 52, 129. - Recherche Google

- [15] Moallem Z, Danaee I and Eskandari H 2014 Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Gentian Violet on AISI 4130 Alloy Steel in HCl Solution *Transactions of the Indian Institute of Metals* **67** 817–25
- [16] Djeddi N, Benahmed M, Akkal S, Laouer H, Makhloufi E and Gherraf N 2015 Study on methylene dichloride and butanolic extracts of *Reutera lutea* (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitions for carbon steel in HCl solution *Research on Chemical Intermediates* **41** 4595–616
- [17] Pitchaipillai M, Raj K, Balasubramanian J and Periakaruppan P 2014 Benevolent behavior of *Kleinia grandiflora* leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* **21** 1083–95
- [18] Muthukrishnan P, Jeyaprabha B and Prakash P 2017 Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion *Arabian Journal of Chemistry* **10** S2343–54
- [19] Benahmed M, Djeddi N, Akkal S and Laouar H 2016 *Saccocalyx satureioides* as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution *International Journal of Industrial Chemistry* **7** 109–20
- [20] Desimone M P, Gordillo G and Simison S N 2011 The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution *Corrosion Science* **53** 4033–43
- [21] Benahmed M, Selatnia I, Achouri A, Laouer H, Gherraf N and Akkal S 2015 Steel corrosion inhibition by *Bupleurum lancifolium* (Apiaceae) extract in acid solution *Transactions of the Indian Institute of Metals* **68** 393–401
- [22] Hanini K, Merzoug B, Boudiba S, Selatnia I, Laouer H and Akkal S 2019 Influence of different polyphenol extracts of *Taxus baccata* on the corrosion process and their effect as additives in electrodeposition *Sustainable Chemistry and Pharmacy* **14** 100189
- [23] Boudiba S, Hanini K, Selatnia I, Saouane A, Hioun S and Benahmed M 2019 Experimental, theoretical and mathematical studies of *Echium italicum* L. extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium *Mater. Res. Express* **6** 086546
- [24] Anon Evaluation of solvent influence on phytochemical content and antioxidant activities of two Algerian endemic taxa: *Stachys marrubiifolia* Viv. and *Lamium flexuosum* Ten. (Lamiaceae) - ScienceDirect

Chapitre I

*On ne connaît pas complètement une science
tant qu'on n'en sait pas l'histoire.*

-Auguste Comte-

I. Capteurs électrochimiques - Électrodes sélectives aux ions (ESI)

I.1. Brève histoire des ESI :

L'histoire des ISEs a commencé au début du XX^{ème} siècle (1906) lorsque Cremer [1] a remarqué que le potentiel d'une membrane de verre dépendait du pH de la solution. Sur la base de cette observation, Haber et Klemensiewicz ont inventé l'électrode de pH en verre en 1909[2]. Cependant, ces électrodes n'ont été largement utilisées que bien plus tard, lorsque Beckman a commencé en 1936 la production commerciale d'électrodes de pH en verre et de pH-mètres. A peu près à la même époque, Nikolsky a publié son article consacré à la théorie de la réponse de l'électrode de verre [3] avec la dérivation de l'équation de Nikolsky et a inventé le terme "constante de sélectivité". Nikolsky a considéré l'échange d'ions entre la phase vitreuse et la phase aqueuse, c'était son idée cruciale. Plus tard, cette version particulière de la théorie de Nikolsky a été appelée "la théorie simple de l'électrode de verre". Cette théorie simple considérait que tous les sites d'échange d'ions dans le verre étaient égaux les uns aux autres en ce qui concerne la capacité de dissociation et négligeait le potentiel de diffusion au sein de la phase membrane du verre. Dans les années 1950, Nikolsky et Shultz ont publié une série d'articles inventant ce qu'ils ont appelé "la théorie généralisée de l'électrode de verre"[4]. La généralisation s'est faite de deux manières distinctes. L'une était plutôt formelle, introduisant des coefficients d'activité "partiels" pour les espèces dans la membrane. L'autre tenait compte des différents degrés de dissociation des différents groupes ionogènes dans le verre. Au début des années 1960, Shultz et Stefanova ont pour la première fois considéré le potentiel de l'électrode de verre comme un "potentiel de membrane", c'est-à-dire qu'il contient non seulement les chutes de potentiel à la frontière mais aussi le potentiel de diffusion à l'intérieur de la membrane.[5]. Eisenman (qui a lui-même apporté une énorme contribution à la théorie et à la pratique des ISE) a édité un excellent ouvrage consacré à l'état de l'art de l'époque en matière d'électrodes en verre pour la détection du pH et des métaux alcalins[6]. Au début des années 1960, les progrès des ISE étaient presque exclusivement liés aux électrodes de verre. En 1961, Pungor a inventé les ISE à membranes hétérogènes : des sels peu solubles dispersés dans une matrice polymère (polyéthylène)[7]. La seconde moitié des années 1960 a été le théâtre de plusieurs inventions révolutionnaires. En 1966, Frant et Ross ont proposé une électrode à fluorure avec une membrane en LaF₃ monocristallin dopé à l'EuF₂ [8]. La même année, Simon a inventé la première ISE avec une membrane liquide contenant un ionophore neutre (appelé à l'époque porteur ou ligand). [9]. Il s'agissait d'une électrode sélective au potassium avec la nonactine comme ionophore. Par la suite, il s'est avéré que les nactines sont plus sélectives vis-à-vis des cations ammonium, tandis que la valinomycine est beaucoup plus adaptée aux K⁺-ISE. Eisenman a publié un livre consacré aux divers aspects des membranes cellulaires naturelles et à leurs modèles artificiels[10]. En 1967, Ross a proposé la première Ca²⁺-ISE avec une membrane liquide contenant un ionophore chargé d'organophosphore [11]. Toujours en 1967, Bloch, Shatkay et Saroff ont publié leur ouvrage pionnier consacré aux ISE avec des membranes en polychlorure de vinyle plastifié [12]. Le plastifiant confère de l'élasticité à la membrane et agit en même temps comme solvant pour les ionophores. Moody et Thomas [13] ont également beaucoup contribué à ce principe de base des ISEs à base d'ionophores, qui reste jusqu'à présent très pertinent. M. Durst a publié un livre résumant les progrès réalisés dans la théorie et la pratique des ISE au début des années

1970[14]. Le livre se compose de chapitres rédigés par des scientifiques de renommée mondiale dans ce domaine.

En 1970, Bergveld a inventé les transistors à effet de champ sélectifs d'ions[15]. Ces dispositifs combinent efficacement une membrane sélective d'ions avec une unité semi-conductrice améliorant le signal. L'évolution rapide dans le domaine des ISE a duré jusqu'à la fin des années 1970. À cette époque, un certain nombre d'excellents ouvrages[4,16, p. 50,17,18] ont été publiés, consacrés à la théorie, au développement et aux applications des ISE. Au début des années 1980, les ISEs sont devenues matures. A cette époque, Morf a publié son ouvrage fondamental sur les principes des ISEs [19] qui est devenu pendant des années une sorte de manuel pour ceux qui étaient impliqués dans cette branche de la science et de la technologie. Un nouvel élan pour les études sur les ISE, en particulier pour celles basées sur les ionophores, a été donné par Bakker au milieu des années 1990, lorsque des concepts apparemment bien établis ont été réexaminés, et que beaucoup se sont avérés inexacts, voire incorrects. Les résultats de ce réexamen ont été résumés dans deux excellentes revues publiées par Pretsch, Bakker et Bühlmann à la fin des années 1990[20,21]. Une révision est principalement consacré à la théorie des capteurs à base d'ionophores[20] : ISEs et optodes, et revue [22] résume les ionophores connus en fonction de leur sélectivité pour un analyte donné. En analogie avec le nez électronique basé sur un réseau de capteurs de gaz, Vlasov a inventé la "langue électronique" : un réseau d'ISE à sélectivité limitée combiné à un logiciel sophistiqué[22]. Ce système est capable de fournir des informations qualitatives et quantitatives sur la composition de divers types d'échantillons réels assez complexes. Une autre percée réalisée à la fin des années 1990 a été faite par Sokalski et concernait la sensibilité des ISE dans les solutions fortement diluées[22]. Les efforts visant à effectuer des mesures avec des électrodes dans une gamme de concentrations nanométriques et sub-nanomolaires sont devenus le courant dominant de la recherche et de l'application des ISE au début du XXIe siècle. À cette époque, il est également devenu évident que les ISE ne sont pas nécessairement des capteurs potentiométriques purs, c'est-à-dire appliqués uniquement dans des conditions de courant nul.

En outre, les électrodes polarisées ont montré certains avantages par rapport aux ISE classiques pour un certain nombre de tâches pratiques [22–24]. Un grand succès dans la description théorique du potentiel ISE en temps réel et dans l'espace a été obtenu au début des années 2000[25–28] dans le groupe Lewenstam. Récemment, les principes fondamentaux des ISE, ainsi que ceux d'autres types de capteurs, ont été décrits par Janata [29].

I.2. Définition et principe de fonctionnement :

Un capteur est un dispositif électronique capable de convertir une quantité physique, chimique ou biologique, appelée mesurande, en un signal physiquement mesurable, souvent une tension ou un courant [30].

Le mesurande ou "grandeur chimique" peut être une concentration, l'activité d'un ion, d'un atome, d'une molécule ou d'un composé organique ou biologique (biocapteurs) en milieu gazeux ou liquide.

Le principe de fonctionnement d'un capteur est basé sur le couplage direct de deux composants essentiels dont une couche de reconnaissance (ions, polymères, enzymes...) et un composant

physique qui constitue le dit transducteur (électrodes, quartz,). La couche de reconnaissance interagit avec l'analyte cible. Cette "interaction" doit être si possible réversible (réactions d'oxydoréduction, formation de complexes) et doit avoir une influence minimale sur l'échantillon à analyser. Le récepteur doit donc être choisi en fonction de l'échantillon à analyser. Les transformations résultant de cette interaction sont traduites par l'élément de transduction en signaux utilisables avant d'être transmises à un système informatique pour un traitement algorithmique approprié. Dans le cas d'un capteur électrochimique, le signal produit (courbe potentiel-courant) est proportionnel à la concentration de l'analyte. La figure I-1 présente de manière simplifiée le principe de fonctionnement et les principaux composants d'un capteur électrochimique.

La reconnaissance chimique est en général basée sur une interaction ou une réaction spécifique entre l'espèce à détecter et la partie sensible. Cette interaction est ensuite traduite par l'intermédiaire d'un transducteur en un signal physique mesurable (optique, électrique, piézoélectrique...) proportionnel à la concentration des espèces à détecter. Les capteurs chimiques sont destinés à la détection et/ou à l'analyse de la concentration d'espèces chimiques ou biochimiques, gazeuses ou liquides en général. L'analyse d'espèces solides, bien que moins évidente, peut cependant être envisagée. Contrairement aux autres types de capteurs, les capteurs chimiques ont connu un succès limité sur le plan commercial, malgré la forte demande de nombreux secteurs de l'économie, tels que les industries chimique, métallurgique, automobile, électronique, agro-alimentaire, l'environnement, le domaine médical, les biotechnologies, etc... Ce fait est vraisemblablement lié à la difficulté technique de transformer une grandeur telle que la concentration d'une espèce chimique dans un liquide ou un gaz en signal électrique, tout en assurant simultanément reproductibilité, sensibilité et sélectivité. Les divers types de capteurs chimiques fonctionnent suivant des principes physico-chimiques très variés. La thermodynamique, la physique des semi-conducteurs et l'électrochimie interviennent cependant dans de nombreux cas, à savoir :

- capteurs à électrolyte solide,
- capteurs à oxyde semi-conducteurs,
- capteurs ampérométriques,
- capteurs capacitifs d'humidité.

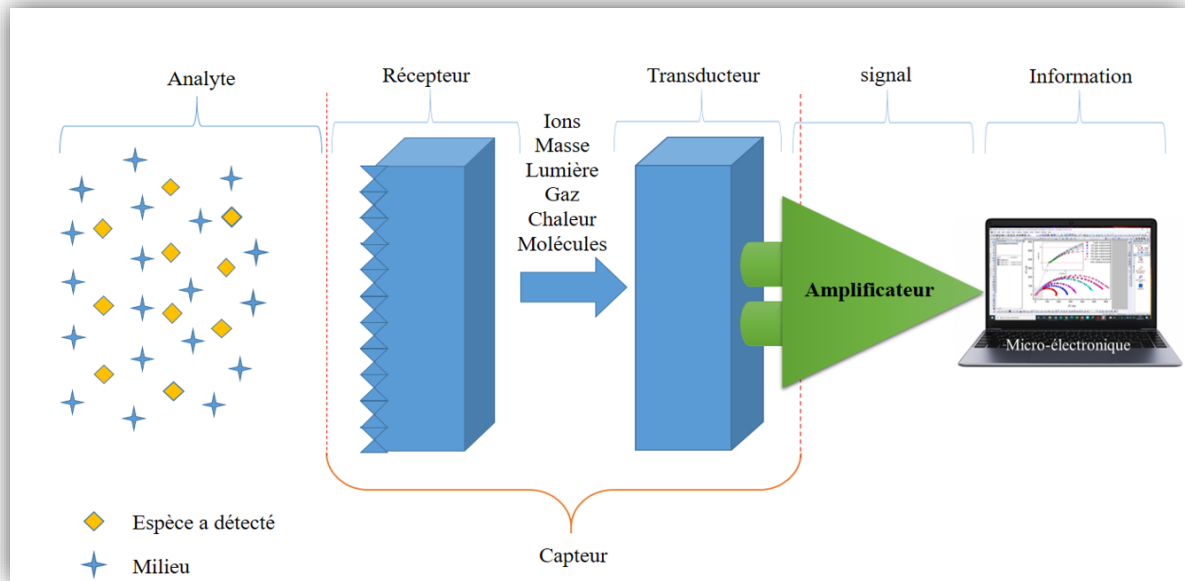


Figure I.1: Schéma simplifié des principaux composants d'un capteur électrochimique en contact avec l'analyte à détecter[31].

I.3. Classification :

Les capteurs peuvent être classés en plusieurs types selon la nature du transducteur impliqué, ils sont généralement divisés en quatre grandes catégories comme le montre la figure I-2.

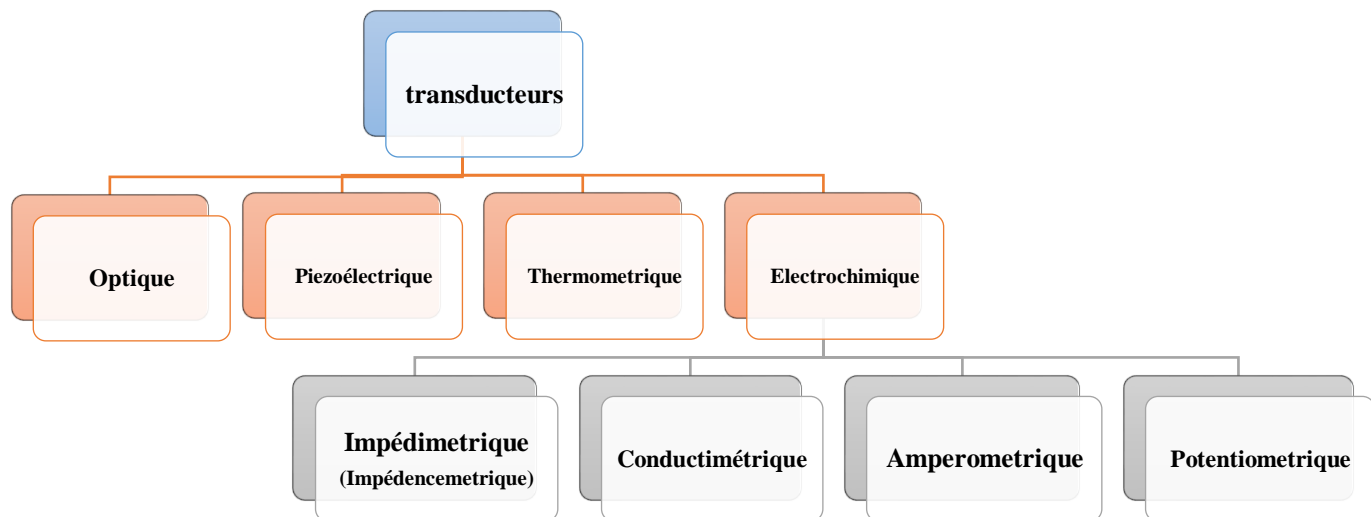


Figure I.2 : Classification des transducteurs électrochimiques [32]

a. Capteurs électrochimiques :

Il existe quatre grands types de capteurs électrochimiques qui sont classés en fonction de leurs principes de fonctionnement.

a.1. Capteurs potentiométriques :

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur l'équation de Nernst qui relie le potentiel d'équilibre d'une réaction aux activités de ces espèces, de façon logarithmique.

Considérons la demi-réaction suivante :



L'équation de Nernst est :

$$E_p = E_{ox/red}^\circ + \frac{RT}{nF} \times \ln \left(\frac{a_{ox}^x}{y_{red}^y} \right) \quad (2)$$

Avec :

E_p : le potentiel du couple redox.

$E_{ox/red}^\circ$: le potentiel standard de ce couple.

R : la constante des gaz parfaits = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹.

T : la température absolue en Kelvin.

n : le nombre d'électrons transférés.

F : constante de Faraday = 96500 C mol⁻¹.

a_{ox}^x / a_{red}^y : Dans le cas des capteurs potentiométriques, une membrane ou une surface sensible à une espèce provoque une différence de potentiel proportionnelle au logarithme de la concentration de l'espèce active. Les dispositifs potentiométriques permettent, entre autres, de mesurer les variations de pH ou la concentration d'autres ions. Pour de tels capteurs, il est possible d'utiliser des transistors comme amplificateurs de signaux électriques couplés à des électrodes sélectives d'ions, appelés transistors à effet de champ[33].

a.2. Capteurs ampérométriques :

Les capteurs ampérométriques mesurent le courant produit par la réaction chimique d'une espèce électroactive à un potentiel imposé. L'intensité du courant mesuré dépend de la concentration de l'espèce oxydée ou réduite sur une électrode inductive. Les capteurs

ampérométriques sont rapides, plus sensibles et plus précis que les capteurs potentiométriques. Il n'est pas nécessaire d'attendre l'obtention de l'équilibre thermodynamique et la réponse n'est pas nécessairement une fonction linéaire de la concentration de l'analyte. Cependant, la sélectivité de ces dispositifs est uniquement régie par le potentiel redox des espèces électroactives présentes dans le milieu d'analyse. Par conséquent, le courant mesuré par l'instrument peut inclure des contributions de plusieurs espèces chimiques [33].

a.3. Capteurs conductimétriques :

Le principe d'un capteur conductimétrique est basé sur la mesure de la conductance électrique G d'un électrolyte, entre deux électrodes inattaquables de même nature et de même surface, en leur appliquant une tension ou un courant alternatif, il a pour expression :

$$G = \gamma \times \frac{S}{l} \quad (3)$$

γ : est la conductivité spécifique de l'électrolyte ($S \cdot cm^{-1}$).

Le rapport Sl est utilisé comme constante géométrique de la cellule (cm), il est représenté par K .

L'étalonnage ou le contrôle de la cellule est effectué en mesurant sa conductance G_e pour un électrolyte de conductivité connue γ_e .

$$K = \frac{G_e}{\gamma_e} \quad (4)$$

Lorsque la constante de conductivité K de la cellule est connue, la variation de conductivité γ d'un électrolyte quelconque peut être déterminée en mesurant la conductance G de la cellule immergée dans cet électrolyte.

a.4. Capteurs impédimétriques :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode puissante pour analyser la résistance électrique complexe d'un système. Elle est sensible aux phénomènes de surface et aux changements des propriétés générales d'un matériau conducteur ou semi-conducteur. En raison de ces propriétés remarquables, cette technique a été également utilisée comme méthode de transduction, notamment dans les applications de biocapteurs électrochimiques. Le principe de fonctionnement d'un tel dispositif est basé sur le contrôle des interactions biomoléculaires qui se produisent à l'interface du transducteur électronique. En effet, lors de la formation d'un complexe de reconnaissance entre la biomolécule de détection et l'analyte, une modification directe ou indirecte des propriétés électriques se produit à la surface de reconnaissance. La modification des propriétés électriques est contrôlée par la surveillance des changements d'impédance résultants sur une gamme de fréquences[30].

I.5. Grandeurs d'influence

Les grandeurs d'influence sont des grandeurs étrangères qui, selon leur nature et leur importance, peuvent provoquer des perturbations sur le capteur. C'est donc une cause d'erreurs agissant sur le signal de sortie. Les principales grandeurs d'influence sont :

- La température qui modifie les caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles des composants du capteur ;
- La pression, l'accélération et les vibrations susceptibles de créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse ;
- L'humidité à laquelle certaines propriétés électriques comme la constante diélectrique ou la résistivité peuvent être sensibles et qui risque de dégrader l'isolation électrique entre composants du capteur ou entre le capteur et son environnement ;
- Les champs magnétiques variables ou statiques ; les premiers créent des f.é.m. d'induction qui se superposent au signal utile, les seconds peuvent modifier une propriété électrique ;
- La tension d'alimentation[34].

I.6. Paramètres caractéristiques des capteurs :

Il existe un certain nombre de caractères communs à tous les capteurs lorsqu'ils sont utilisés dans un environnement donné.

a. Etendue de mesure

L'étendue de mesure est définie sur la courbe d'étalonnage du capteur (figure I.3) à l'extérieur de cette zone se trouvent deux valeurs particulières : le seuil et la saturation.

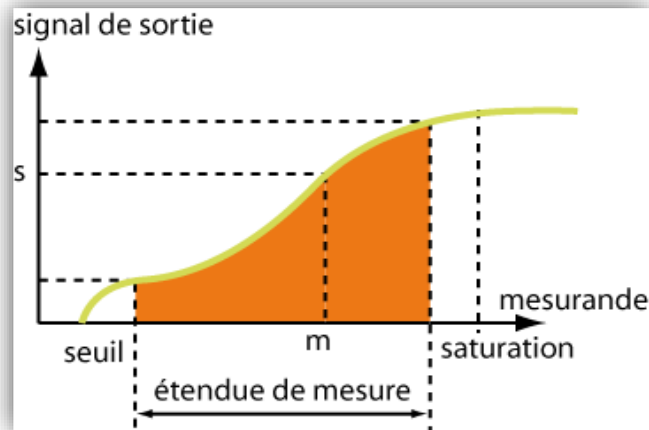


Figure I.3 : Courbe d'étalonnage du capteur

a.1. Saturation et Seuil

On dit qu'il y a saturation lorsque la grandeur de sortie ne peut dépasser une valeur maximale S_{\max} , quelle que soit la valeur du mesurande : pour $m > m_{\max}$, $S = S_{\max}$. On ne peut donc pas mesurer correctement une grandeur supérieure à m_{\max} . L'origine de ce phénomène peut être mécanique (butées...) ou électrique (limitation en courant ou tension...). La saturation est courante, mais pas systématique, et l'on peut arriver dans le domaine de détérioration du capteur sans atteindre de saturation. Le seuil correspond à la valeur minimale du mesurande nécessaire pour obtenir une grandeur de sortie non nulle : pour $m < m_0$, $S = 0$. Cet effet de seuil peut provenir de frottements solides, du fonctionnement de diodes...

En résumé, on ne peut mesurer correctement que des mesurandes compris entre m_0 et m_{\max} . Il ne faut pas confondre cet intervalle avec la portion linéaire de la caractéristique, qui est a priori encore plus réduite[34].

a.2. Etendue de mesure

C'est la différence algébrique entre les valeurs extrêmes pouvant être prises par la grandeur à mesurer, pour laquelle les indications d'un capteur, obtenues à l'intérieur du domaine d'emploi en une seule mesure, ne doivent pas être entachées d'une erreur supérieure à celle maximale tolérée. L'étendue de mesure est définie lors de l'étalonnage du capteur. Notons que le capteur peut généralement être exploité en dehors de la plage dite "étendue de mesure", mais dans ce cas il ne bénéficie plus de la garantie du constructeur quant à ses performances métrologiques. Rappelons aussi qu'il ne faut pas confondre l'étendue de mesure telle qu'elle est définie par le constructeur du capteur et la plage de mesure (souvent abusivement appelée étendue de mesure) qui sera celle d'une application donnée et qui sera donc en règle générale sensiblement réduite par rapport à l'étendue de mesure.

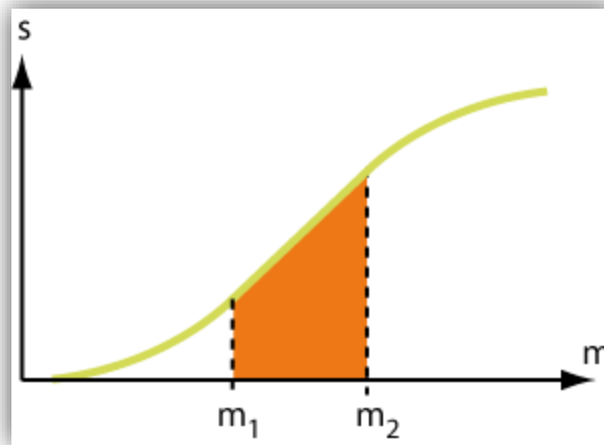
b. Domaine de linéarité

Figure I.4 : *Domaine de linéarité du capteur*

Le domaine de linéarité est le domaine pour lequel la caractéristique est une portion de droite (m_1 - m_2) (figure I.4). Dans ce domaine, la variation de la grandeur de sortie est proportionnelle à la variation du mesurande. Si le capteur est parfaitement linéaire, la caractéristique est une droite (ou une portion). Dans la réalité, un capteur décrit comme linéaire présente toujours un écart par rapport à la linéarité.

c. Résolution – Précision

C'est un paramètre qui n'apparaît pas directement sur la courbe de réponse mais qui est une caractéristique de la réponse. C'est la plus petite variation de mesurande que peut détecter le capteur. On exprime très souvent la précision en pourcentage de l'étendue de mesure (ou de la pleine échelle, % P.E). Il en est de même de beaucoup de caractéristiques fournies dans les documents techniques.

d. Rapidité - Temps de réponse

La rapidité est caractérisée par le temps que met le capteur à réagir à une variation brusque du mesurande. Cependant la valeur finale étant le plus souvent atteinte de manière asymptotique, on retient alors comme principal critère d'évaluation de la rapidité d'un système, le temps de réponse à $n\%$ (en pratique le temps de réponse à 5%). (Figure I.5).

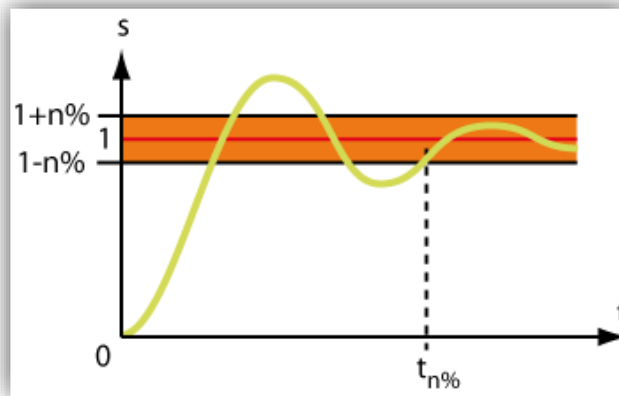


Figure I.5 : Définition du temps de réponse à $n\%$

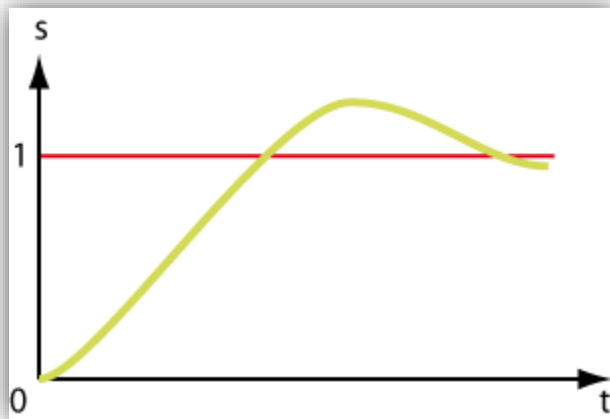


Figure I.6 : Allure de la réponse d'un système lent

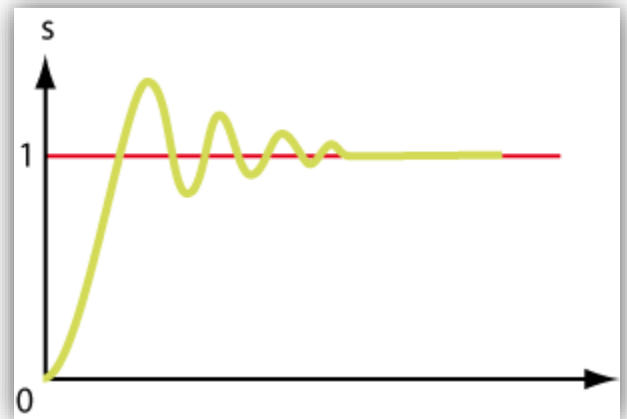


Figure I.7 : Allure de la réponse d'un système rapide

En régime transitoire, la relation entre le signal de sortie et le mesurande dépend du temps. Le capteur peut alors se modéliser très souvent comme un système du second ordre ou supérieur. Quelques capteurs comme les capteurs de température peuvent souvent se modéliser par un premier ordre. La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de la réalisation de mesures. Il permet de déterminer au bout de combien de temps (pour une précision donnée), après un changement de mesurande, la grandeur fournie par le capteur est effectivement représentative du mesurande. (Figure I.6, I.7).

e. Fidélité

La fidélité d'une méthode analytique exprime le degré de dispersion ou l'étroitesse de l'accord entre les valeurs d'une série de mesures obtenues à partir de plusieurs prises d'essai d'un même échantillon homogène, dans les conditions décrites dans la fiche technique. Elle s'exprime par la mesure de la répétabilité et de la reproductibilité.

- La répétabilité exprime la fidélité de la méthode lorsque les mêmes conditions opératoires (mêmes analyses, mêmes équipements, mêmes réactifs,...) sont appliquées sur un court intervalle de temps.

La répétabilité doit être évaluée soit sur la base d'au moins 9 déterminations couvrant l'intervalle de mesure spécifié (par exemple 3 concentrations avec 3 répétitions pour chaque concentration), soit sur la base d'au moins 6 déterminations à 100% de la concentration d'essai.

- La reproductibilité exprime la fidélité de la méthode entre laboratoires, du type : analyses différentes, équipements différents, réactifs de différentes origines, analyse réalisée sur plusieurs jours, etc.

La reproductibilité est à considérer dans le cas de la standardisation d'une méthode analytique. Pour chaque type de fidélité étudié, il convient d'indiquer l'écart type, l'écart type relatif (coefficient de variation) et l'intervalle de confiance.

f. Précision

L'écart entre la valeur du paramètre mesuré et l'information délivrée est la précision. Celle-ci, exprimée en pourcentage est l'incertitude absolue obtenue sur la grandeur électrique.

Une bonne précision finale dépend d'une bonne corrélation entre une caractéristique d'une grandeur physique pouvant être mesurée et le phénomène à mesurer.

g. Sensibilité

Il est possible de définir la sensibilité statique lors de l'étalonnage ou en régime permanent et la sensibilité dynamique en phase transitoire ou en phase dynamique. Dans le cas où la courbe d'étalonnage n'est pas linéaire, ce qui est fréquent, cette notion sera donc elle-même variable selon l'endroit de la courbe d'étalonnage où l'on se place, puisqu'elle représente très précisément la tangente en un point de la dite courbe d'étalonnage. Notons que la sensibilité est parfois une notion ambiguë dans certains catalogues de constructeurs dont l'imprécision ne permet pas d'identifier s'il s'agit d'une valeur moyenne, d'une valeur en un point précis de la courbe d'étalonnage ou d'une valeur vraie en tout point.

II. Les Biocapteurs :

II.1. Historique :

Les premiers développements de biocapteurs ont été faits par Clark par l'association d'une membrane enzymatique contenant le glucose oxydase et une électrode à oxygène.

Ensuite en 1967, Updik et Hicks, ont mis au point une électrode à glucose oxydase permettant le dosage de glucose dans une solution biologique, la diminution de la concentration d'oxygène mesurée est proportionnelle à la concentration en glucose. Les idées de Clark sont devenues réalité commerciale en 1975 avec la relance réussie de l'analyseur de glucose par Yellow Springs Instrument Company basé sur la détection ampérométrique du peroxyde d'hydrogène. Depuis ces premiers développements, l'intérêt porté aux biocapteurs ne cesse de grandir et des biocapteurs se basant sur d'autres types de transducteurs, autres que les électrodes ampérométriques, destinés à des applications dans des domaines divers (biomédical, agro-alimentaires, environnement...), ont vu le jour.

II.2. Définition :

Le terme « biocapteurs » représente la fusion de deux des plus importantes technologies de ce siècle : l'électronique et les biotechnologies. Leur association permet des dosages rapides, sensibles et spécifiques [6]. Un biocapteur est un dispositif analytique conçu pour transformer un phénomène biochimique en un signal mesurable. Il combine un composant biologique appelé « biorécepteur » et un « transducteur » représentant le mode de détection [8]. Même si les enzymes restent fréquemment employées, des nouveaux biorécepteurs sont aujourd'hui étudiés, comme l'ADN, les anticorps-antigènes, les cellules entières voire les organites.

Le choix de la couche sensible utilisée dans le (bio)récepteur dépend de plusieurs critères, tels que sa spécificité, sa stabilité et la nature des substances chimiques ou biologiques à analyser. La figure I-8 présente de manière simplifiée le principe de fonctionnement et les principaux composants d'un (bio)capteur électrochimique.

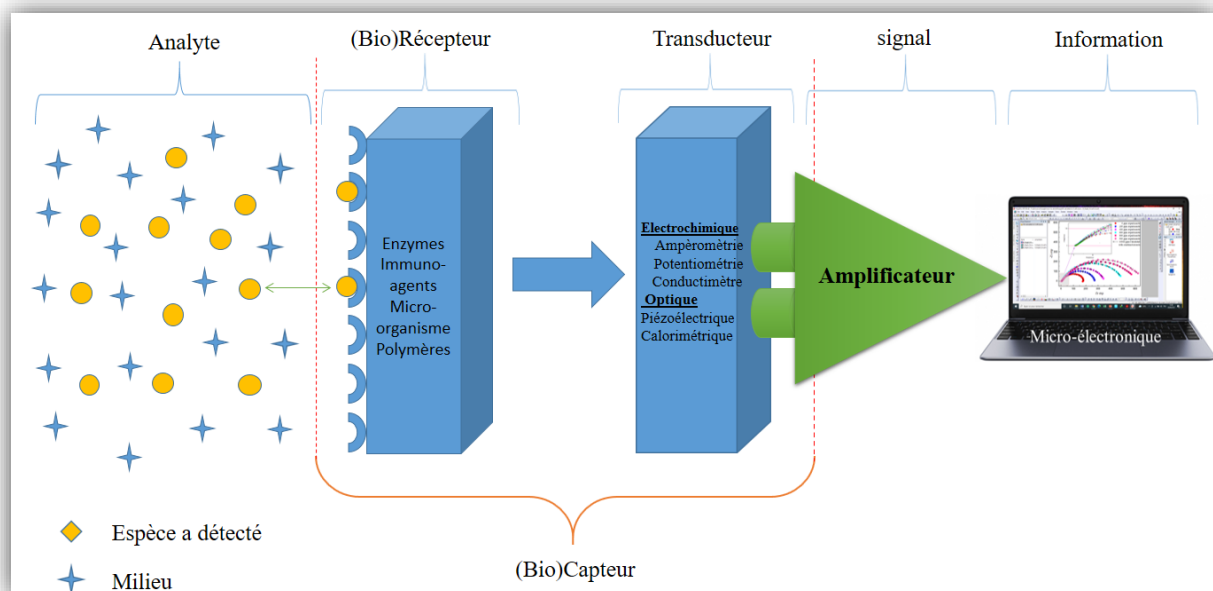
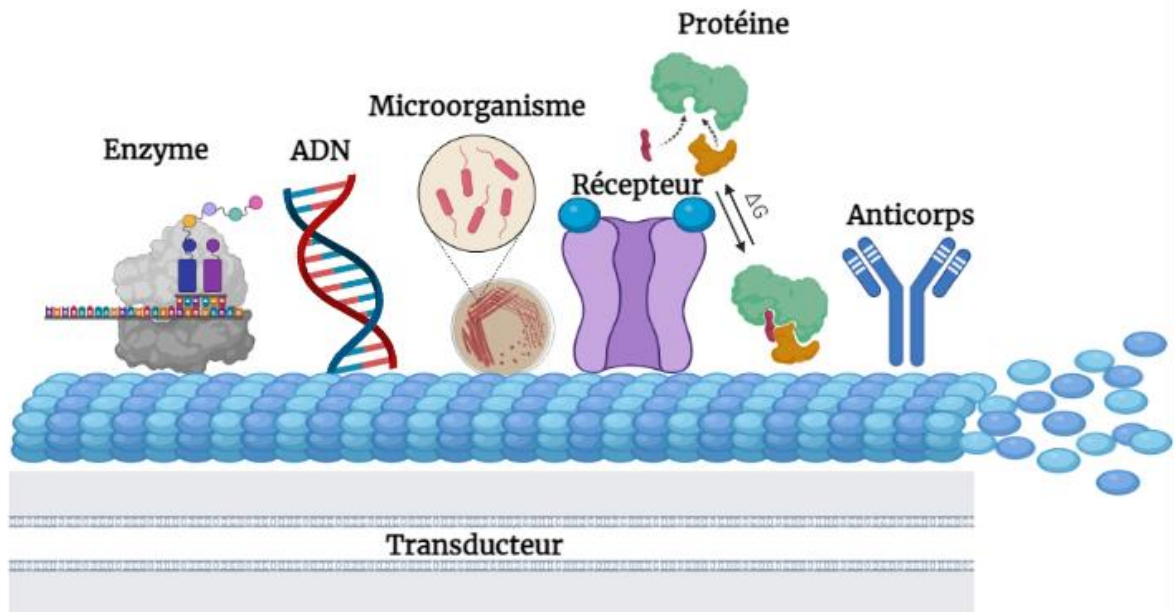


Figure I-8 : Schéma général d'un (bio)capteur électrochimique.

II.3. Le biorécepteur :

Le biorécepteur constitue le premier maillon du biocapteur. Il permet l'identification de l'espèce à détecter grâce à son site particulièrement sélectif. Le biorécepteur assure ainsi la reconnaissance moléculaire, associée ou non à la transformation de l'espèce à détecter. Cette transformation, très localisée, de l'espèce présente dans l'échantillon, se fait généralement par l'intermédiaire d'une molécule active (par exemple : enzyme, anticorps, ADN, cellule entière, micro-organisme) immobilisée. Dans un biocapteur, le biorécepteur offre une spécificité et une sensibilité élevée pour un groupe particulier d'analyte, ainsi qu'une réponse rapide. Plusieurs types de biorécepteurs ont été utilisés comme moyen de reconnaissances moléculaires pour le développement de biocapteurs (figure I.13). Parmi ces biorécepteurs on

cite par exemple les biocapteurs à enzymes qui utilisent généralement des enzymes spécifiques pour la capture et la génération catalytique d'un produit qui est alors directement mesuré grâce à une large gamme de transducteurs (électrochimiques, optiques, thermiques, acoustiques...). Ce type de biocapteurs a été souvent utilisé pour la quantification de contaminants tels que les pesticides, herbicides ou antibiotiques.... Le biorécepteur microorganisme est utilisé comme biocapteur pour la synthèse pharmaceutique, le traitement des eaux usées et l'industrie alimentaire.



Created in BioRender.com bio

Figure I.9 : Représentation schématique des différents biorécepteurs.

II.4. Classification des biocapteurs :

Les biocapteurs peuvent être classés selon plusieurs paramètres :

- Classement selon la nature du transducteur associé : biocapteurs électrochimiques, biocapteurs optiques, biocapteurs thermiques, biocapteurs à effet piézoélectrique.
- Classement selon l'espèce à détecter, en effet les biocapteurs peuvent être classés également suivant les phénomènes qu'ils permettent de suivre. Ainsi, on peut les différencier selon le fait qu'ils permettent de suivre soit directement un analyte ou une activité biologique soit indirectement à travers par exemple le suivi d'une inhibition de l'activité catalytique par des toxiques ou des métaux lourds.

- Classement selon le type de reconnaissance moléculaire (biorécepteur) : on distingue ainsi les biocapteurs enzymatiques (avec une enzyme comme biorécepteur), les biocapteurs immunologiques et les biocapteurs microbiens.

II.4.1. Classification des biocapteurs selon le type de biorécepteur

La nature des biorécepteurs est très variée et il existe autant de biorécepteurs que d'analytes potentiellement détectables. Plusieurs types de biorécepteurs ont été utilisés comme moyen de reconnaissance moléculaire (voir figure I.9) pour le développement de biocapteurs. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à définir les enzymes qui seront utilisés comme biorécepteurs dans une partie de mon travail.

a. Les biocapteurs enzymatiques

Un capteur enzymatique peut être considéré comme la combinaison de tout type de transducteur avec une fine couche enzymatique destinée, 'en général' à mesurer la concentration d'un substrat. La réaction enzymatique assure la transformation du substrat en produits de réaction détectables par le transducteur. La représentation schématique d'un capteur enzymatique est donnée par la figure I.10. La surface sensible du transducteur est mise en contact avec la couche enzymatique.

On suppose qu'il n'existe pas de transfert de masse à travers cette interface. La face externe de la couche enzymatique est trempée dans une solution contenant le substrat à doser. Ce substrat va migrer vers l'intérieur de cette couche et sera décomposé en produit de réaction dès qu'il entrera en contact avec l'enzyme immobilisée. Pour assurer une mise en équilibre rapide des concentrations, la membrane enzymatique doit être aussi fine que possible et la solution bien agitée pour assurer un apport constant en substrat.

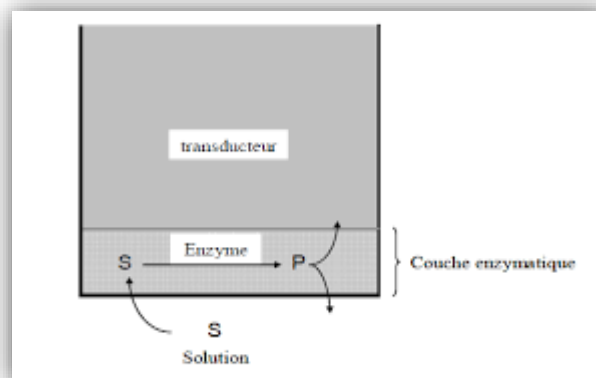


Figure I.10 : La diffusion du substrat *S* et du produit *P* dans une couche enzymatique

En résumé, les différentes étapes mises en enzymatique sont :

- 1- Transport du substrat de la solution vers la couche enzymatique.
- 2- Diffusion du substrat dans cette couche, accompagnée de la transformation enzymatique du substrat en produit de réaction.
- 3- Migration du produit vers le transducteur.
- 4- Conversion de la concentration du produit à cette interface, par le transducteur, en signal électrique.

b. Les enzymes

Les enzymes sont des biocapteurs couramment utilisés, De très nombreux travaux portent, en effet sur la mise au point de biocapteurs permettant le suivi d'une activité enzymatique. Elles sont des molécules indispensables aux réactions métaboliques puisqu'elles jouent le rôle de catalyseurs en abaissant l'énergie d'activation nécessaire à la réaction. D'un point de vue structural, ce sont des protéines qui ne sont pas modifiées au cours de la réaction. Les unités structurales de base sont des aminoacides, qui sont unis par des liaisons peptidiques pour former des chaînes polypeptidiques.



Les groupement R possèdent souvent des fonctions « NH_2 » ou « COOH » permettant leur immobilisation par liaisons covalentes sur des supports insolubles. La spécificité de l'enzyme est souvent attribuée à sa structure tridimensionnelle très élaborée permettant la formation du site actif responsable de la catalyse enzymatique. Le site actif de l'enzyme est une zone particulièrement importante de la protéine, ce sont des cavités de caractère non polaire et dans lesquelles les substrats s'insèrent. Le site actif est constitué d'au moins deux parties fonctionnelles, qui peuvent ou non être voisines sur la chaîne polypeptidique (sinon, la structure tertiaire les amène près l'une de l'autre) :

- Le site catalytique qui est constitué des résidus qui sont directement impliqués dans la formation et la rupture des liaisons chimiques. Ces résidus sont souvent localisés dans le fond de la cavité, et dans la majorité des cas, possèdent des chaînes latérales ioniques ou réactives.
- Le site de reconnaissance du substrat est constitué de certains acides aminés qui sont associés avec l'orientation du substrat, et donc, avec la spécificité de l'enzyme.

La liaison du substrat au site actif implique souvent de nombreuses liaisons non-covalentes de types :

- ✓ Van der Waals
- ✓ Electrostatiques
- ✓ Ponts hydrogènes

Ces trois types de liaisons non-covalentes diffèrent dans leurs forces et leurs spécificités. De plus, elles sont profondément affectées par la présence d'eau[34].

III. Etat de l'art des inhibiteurs verts :

III.1. Définition d'un inhibiteur

Il n'existe pas une, mais plusieurs définitions pour un inhibiteur de corrosion. Celle adoptée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration »[35].

III.2. Inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle :

On peut obtenir les huiles essentielles et des extraits à partir des différentes parties de la plante (feuilles, des graines, des écorces et des racines) par des simples méthodes d'extractions. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc.....

La délocalisation géographique, les conditions climatiques et la période de récolte peuvent tous faire la différence dans la composition d'une même espèce et même ses propriétés.

En 1930, l'extrait de plante de la chélidoine et d'autres plantes a été utilisé comme inhibiteur de corrosion. En 1970 et 1980, l'étude des extraits de plantes est devenue plus étendue. En se basant sur les statistiques des années 1970, le nombre des publications et d'applications des extraits de plantes comme inhibiteurs de la corrosion métallique s'est diminué, puis ils se sont remonté et la raison n'a pas de lien avec les difficultés rencontrées pour isoler et purifier les composés actifs des extraits responsables de l'inhibition, mais plutôt avec l'effet de l'utilisation de ces inhibiteurs sur l'environnement [36]. Ce qui a poussé plusieurs chercheurs (Hammouti, Bouyanzer, Ebenso, El-Etre, Umoren, Quraishi, etc....) [36], [37], [38], [39] à utiliser une ou plusieurs techniques pour l'étude de ces extraits, en tenant compte des conditions opératoires (T°, Concentration, Solvant d'extraction, etc....). Ils ont pu ainsi vérifier et comprendre le comportement de ces produits naturels via les milieux

et les matériaux d'études ce qui a permis de les classer en fonction de leurs pouvoirs d'inhibition de la corrosion en tenant compte de leurs impacts sur l'environnement [40].

Jusqu'à aujourd'hui, plusieurs extraits de plantes ont été utilisés comme inhibiteur de corrosion pour différents types de métaux en milieu acide chlorhydrique. Toutefois, c'est l'acier et ces alliages qui ont retenu le plus d'attention des chercheurs à cause de leur large utilisation. Le tableau suivant mentionne quelques exemples :

Tableau I.1. Inhibiteurs à base d'extraits

Produit vert	Milieu	Métal exposée	Concentration critique	Efficacité maximale en %
Extrait de Diethyl ether <i>Verticillata</i> [41]	1M HCl	Acier doux	0.25 g/l	75
	1M HCl		0.5 g/l	86
Extrait d'acétate d'éthyl <i>Ptychotis verticillata</i>				

[41]					
Extrait de la plante <i>Justicia gendarussa</i>					
[42]	1M HCl	Acier doux	200 ppm		91.3
Extrait des grains de <i>Coffea <u>bridsoniae</u></i> (café)	1M HCl	Acier au Carbone	BC _{DEC}	400 ppm	83.5
			BC Ph. _{INF}	400 ppm	88.1
[43]					
Extrait de la plante <i>Medicago Sativa</i>	2M H ₂ SO ₄ + 10%EtOH	Acier au Carbone	MS Ph.Aq	1.6 · 10 ⁻¹ g/l	93.87
			MS Ph.methanolique	1.0 · 10 ⁻¹ g/l	97.44
[44]					

Extrait de la henna [45]	1 M HCl	Acier au Carbone	3000 ppm	92.72
2-isopropyl-5-methylphenol Un monoterpene naturelle d'un dérivé phénolique de cymene [46]	Na ₂ SO ₄ , NaCl or 0.5M NaCl in 2.0M H ₃ PO ₄	Acier doux	10 mM	91.2
Jus d'Abricot [47]	1 M H ₃ PO ₄	Acier doux	40 g/l	73

Extrait de feuilles d' <i>Osmanthus fragran</i> [48]	1 M HCl	Acier au Carbone	0.340 g/l	96.8 (a 45°C)
---	---------	------------------	-----------	---------------

Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons dressé d'une part un état d'art sur les capteurs (bio) chimiques, en décrivant leurs principes de fonctionnement et leurs classifications selon leur mode de transduction et la nature de l'élément à détecter, ensuite nous avons présenté une généralité sur les Caractéristiques métrologiques du capteur et d'une autre part un état d'art sur les inhibiteurs d'origine naturelle « verts » particulièrement les extraits de plantes qui ont été utilisés comme inhibiteur de corrosion pour différents types de métaux en milieu acide chlorhydrique.

References:

1. Cremer, M.Z. (1906) Origin of electromotor properties of tissues, and instructional contribution for polyphasic electrolyte chain. *Z Biol Munich*, **47**, 562.
2. Haber, F., et Hlomensiewicz, Z. (1909) Über elektrische Phasengrenzkräfte. *Z. Für Phys. Chem.*, **67U** (1), 385-431.
3. Nikolsky, B.P. (1937) Theory of the glass electrode 1. *Acta Phys-Chim URSS*, **7**, 597-610.
4. Mikhelson, K.N. (2013) *Ion-selective electrodes*, Springer.
5. Mikhelson, K.N. (2013) Introductory Issues, in *Ion-Selective Electrodes* (éd.Mikhelson, K.N.), Springer, Berlin, Heidelberg, p. 1-10.
6. Eisenman, G. (1967) The origin of the glass electrode potential. *Glass Electrodes Hydrog. Cations Princ. Pract.*, 133-173.
7. Pungor, E., et Hollos-Rokosinyi, E. (1961) The use of membrane electrodes in the analysis of ionic concentrations. *Acta Chim Acad Sci Hung*, **27**, 63.
8. Lanthanide, Yttrium, and Scandium Trihalides: Preparation of Anhydrous Materials and Solution Thermochemistry - ScienceDirect.
9. Stefanac, Z., et Simon, W. (1966) In-Vitro-Verhalten von Makrotetroliden in Membranen als Grundlage für hochselektive kationenspezifische Elektrodensysteme. *Chimia*, **20** (12), 436.
10. Electrochemistry of liquid membranes: Interfacial aspects - ScienceDirect.
11. Calcium-Selective Electrode with Liquid Ion Exchanger | Science.
12. Bloch, R., Shatkay, A., et Saroff, H.A. (1967) Fabrication and evaluation of membranes as specific electrodes for calcium ions. *Biophys. J.*, **7** (6), 865-877.
13. A calcium-sensitive electrode based on a liquid ion exchanger in a poly(vinyl chloride) matrix - Analyst (RSC Publishing).
14. Durst, R.A. (1969) Ion-selective electrodes, *NBS Spec. Publ*, **314**, 66.
15. Bergveld, P. (1970) Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements. *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **BME-17** (1), 70-71.
16. Buck, R.P. (1977) N. Lakshminarayanaiah, Membrane Electrodes, Academic Press, New York (1976), 368 pp., \$34.50.
17. Koryta, J. (1979) , H. Freiser (Ed.) Ion-selective Electrodes in Analytical Chemistry, Vol. 1, Plenum Press, New York/London (1978).
18. Cammann, K. (1973) Meßtechnik bei ionenselektiven Elektroden, in *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*, Springer, p. 115-133.
19. Morf, W.E. (1981) The Principles of Ion-selective Electrodes and of Membrane Transport, *Akad. Kiado Bp.*, 430.
20. Bakker, E., Bühlmann, P., et Pretsch, E. (1997) Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics. *Chem. Rev.*, **97** (8), 3083-3132.
21. Bühlmann, P., Pretsch, E., et Bakker, E. (1998) Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors. *Chem. Rev.*, **98** (4), 1593-1688.
22. Legin, A., Rudnitskaya, A., Vlasov, Y., Di Natale, C., Davide, F., et D'Amico, A. (1997) Tasting of beverages using an electronic tongue. *Sens. Actuators B Chem.*, **44** (1-3), 291-296.
23. Lindner, E., Gyurcsányi, R.E., et Buck, R.P. (1999) Tailored transport through ion-selective membranes for improved detection limits and selectivity coefficients. *Electroanalysis*, **11** (10-11), 695-702.

24. Shvarev, A., et Bakker, E. (2003) Pulsed galvanostatic control of ionophore-based polymeric ion sensors. *Anal. Chem.*, **75** (17), 4541-4550.
25. Sokalski, T., et Lewenstam, A. (2001) Application of Nernst–Planck and Poisson equations for interpretation of liquid-junction and membrane potentials in real-time and space domains. *Electrochem. Commun.*, **3** (3), 107-112.
26. Sokalski, T., Lingenfelter, P., et Lewenstam, A. (2003) Numerical solution of the coupled Nernst- Planck and Poisson equations for liquid junction and ion selective membrane potentials. *J. Phys. Chem. B*, **107** (11), 2443-2452.
27. Bobacka, J., Ivaska, A., et Lewenstam, A. (2008) Potentiometric ion sensors. *Chem. Rev.*, **108** (2), 329-351.
28. Sokalski, T., Kucza, W., Danielewski, M., et Lewenstam, A. (2009) Time-Dependent Phenomena in the Potential Response of Ion-Selective Electrodes Treated by the Nernst-Planck- Poisson Model. Part 2: Transmembrane Processes and Detection Limit. *Anal. Chem.*, **81** (12), 5016-5022.
29. Solid-state reference electrodes for potentiometric sensors | SpringerLink.
30. Murray, R.W. (2002) Chemically modified electrodes.
31. Mousavi, M.F., Barzegar, M.B., et Sahari, S. (2001) A PVC-based capric acid membrane potentiometric sensor for lead(II) ions. *Sens. Actuators B Chem.*, **73** (2), 199-204.
32. Banshi Dhar Gupta, Roli Verma, et Sachin Kumar Srivastava (2015) Fiber Optic Sensors Based On Plasmonics.
33. Mello, L.D., et Kubota, L.T. (2002) Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries. *Food Chem.*, **77** (2), 237-256.
34. Sbartai, A. (2014) Conception et développement de nouveaux microcapteurs chimiques pour la détection des métaux dans les eaux.
35. NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4, (1965), 79. - Recherche Google.
36. P. C. Ebenso, Okafor, E.E. El-Etre, A.Y And Quraishi, M. A, *Inter J of corros*, (2012), doi : 10.1155/2012/908290. - Recherche Google.
37. A.Bouyanzar, , Hammouti, B., Majidi, L, L, *Mater Let*, 60, (2009)2840-2843. - Recherche Google.
38. Bouyanzer, A., et Hammouti, B. (2004) A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel. *Pigment Resin Technol.*, **33** (5), 287-292.
39. A. Singh, V. K. Singh, And M. A. Quraishi, "Aqueous extract of kalmegh (a. paniculata) leaves as green inhibitorfor mild steel in hydrochloric acid solution," *int. j. corros.* , article in press, doi/10.1155/2010/275983. - Recherche Google.
40. Left, D.B., Zertoubi, M., Essaqui, A., Khoudali, S., Irhzo, A., et Azzi, M. (2018) Amelioration of reinforcement steel protection in simulated fresh concrete pore solution by adding the Warionia saharae extract. *J Mater Env. Sci*, **9** (9), 2692-2702.
41. Dehghani, A., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B., et Ramezanzadeh, M. (2019) A combined experimental and theoretical study of green corrosion inhibition of mild steel in HCl solution by aqueous Citrullus lanatus fruit (CLF) extract. *J. Mol. Liq.*, **279**, 603-624.
42. Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution - ScienceDirect.
43. Zerzour, I.E., et Gherraf, N. (2020) Etude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes Lactuca virosa L. et Verbascum thapsus L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H2SO4 2M.
44. Medicago Sative plant as safe inhibitor on the corrosion of steel in 2.0M H2SO4 solution - ScienceDirect.

45. Adsorption and corrosion-inhibiting effect of *Dacryodis edulis* extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media - ScienceDirect.
46. Green *Bambusa Arundinacea* leaves extract as a sustainable corrosion inhibitor in steel reinforced concrete - ScienceDirect.
47. A.S. Yaro, A.A. Khadom, R.K. Wael, Alex. Eng. J, 2013, 52, 129. - Recherche Google.
48. Nazeer, A.A., Shalabi, K., et Fouda, A.S. (2015) Corrosion inhibition of carbon steel by Roselle extract in hydrochloric acid solution: electrochemical and surface study. *Res. Chem. Intermed.*, **41** (7), 4833-4850.

Chapitre II

*« Science can never solve one problem
without raising ten more problems »*

- George Bernard Shaw -

II.1. Généralité :

II.1.1. Définition des micropolluants

Un micropolluant est une **substance synthétique** ou naturelle, caractérisée par des **effets toxicologiques importants** même à concentration très faible dans l'environnement (l'équivalent d'un morceau de sucre dans une piscine olympique !). Ce sont des substances généralement **persistantes**, c'est-à-dire non biodégradables et s'accumulant dans la chaîne alimentaire jusqu'à l'homme.

II.1.2. Origine des micropolluants

D'origine industrielle, agricole, urbaine ou naturelle, les micropolluants se retrouvent dans les milieux naturels tels que les rivières, les lacs, les nappes souterraines, d'où provient une grande partie de notre eau potable. Ces polluants sont aussi présents dans beaucoup de produits que nous utilisons au quotidien.

Les micropolluants peuvent être d'origine :

- ❖ Industrielle avec les Composés Organiques Volatils dits "COV" (Composés Organiques Volatils) , les hydrocarbures dits "HAP" (hydrocarbures aromatiques polycycliques), les métaux lourds, les alkylphénols.
- ❖ Agricole avec les pesticides.
- ❖ Urbaine avec les effluents hospitaliers médicamenteux, les eaux pluviales chargées de HAP, les eaux usées domestiques contenant des substances issues des produits d'entretien, cosmétiques, médicaments, solvants, etc.

Mais aussi naturelle avec les métaux, les HAP, les COV dégagés lors de feux de forêts ou d'éruptions volcaniques par exemple.

S'agissant des rejets industriels, des efforts importants ont porté sur la gestion des effluents industriels, notamment les métaux lourds et les solvants halogénés. En milieu urbain, les habitants contribuent quotidiennement et de façon non négligeable au rejet de micropolluants dans le réseau des eaux usées, via l'utilisation de :

- Produits d'entretien : eau de javel, produit vaisselle, lessive, assouplissant, désodorisant, détachant...
- Produits d'hygiène et cosmétiques : crème solaire, déodorant, dentifrice, lait corporel, mascara, rouge à lèvres, fond de teint, gel douche, shampoing...

- Médicaments : paracétamol, aspirine, antibiotique, œstrogènes, anticancéreux...
- Pesticides (insecticides, fongicides, herbicides) : Anti-puces, anti-tiques des animaux domestiques, anti-poux, spray et prise anti-moustiques...
- Produits de bricolage : décapant, peinture, solvant, colle, vernis...

S'y ajoutent évidemment les rejets de diverses activités économiques artisanales ou industrielles, l'entretien des espaces verts, les rejets hospitaliers, industriels et agricoles en zones rurales...

- Les Composés Organiques Volatils (COV) les plus fréquents dans l'air sont l'acétaldéhyde, le benzène, le dichlorométhane, le formaldéhyde, le perchloroéthylène, le toluène, le xylène. Ils proviennent des hydrocarbures ou des solvants par exemple, et se retrouvent ensuite dans l'eau. Les COVs sont apparemment plus nombreux et plus concentrés dans l'air intérieur que dans l'air extérieur. La plupart sont classés comme cancérigènes.
- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) se forment lors de la combustion, surtout dans des conditions incomplètes. Benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, fluoranthène... A l'origine de ces HAP : les chaudières, les moteurs diesel, les feux, la sidérurgie... Ils sont classés eux-aussi comme cancérigènes.
- Les alkylphénols sont utilisés massivement dans les détergents, comme additifs de carburant et lubrifiants, comme polymères. Ils servent également pour concevoir des parfums, antioxydants, matériaux retardateurs de flamme, pneus, adhésifs, revêtements.

II.1.2. Les principaux micropolluants :

On dénombre aujourd'hui près de 100 000 molécules ! ce qui rend donc plus difficile d'établir une liste...

Voici quelques familles de micropolluants :

- Les métaux tels que le zinc, le cuivre, le chrome, le titane, l'arsenic, le plomb, cadmium, sélénium, mercure... Ils peuvent être présents dans des produits du quotidien (cosmétiques, entretien, pesticides, engrais) ou sont issus de la corrosion de certaines infrastructures comme des canalisations ou toitures, de l'usure des pneumatiques et de l'incinération des ordures ménagères.
- Les alkylphénols sont utilisés massivement comme précurseurs de détergents, comme additifs de carburant et lubrifiants, comme polymères. Ils servent également pour

concevoir les parfums, antioxydants, matériaux retardateurs de flamme, mais aussi les pneus, adhésifs, caoutchouc, revêtements. Si les eaux apparaissent globalement peu contaminées (ils sont probablement encore mal détectés), une forte imprégnation des sédiments est toutefois constatée. C'est une famille problématique dans la mesure où les émissions dans l'environnement sont très diffuses. Le constat est assez similaire pour les phtalates et le DEHP (plastifiants).

- Les pesticides (herbicides, fongicides, insecticides) tels que les PCB, glyphosate, néonicotinoïdes... sont particulièrement nocifs pour les écosystèmes, étant donné que le but de leur action est d'empêcher la prolifération de certaines espèces. Les effets sont directs et on en retrouve dans les nappes souterraines comme dans les rivières
- Les parabens, HAP, perfluorés, phtalates, médicaments... on en regroupe certains sous l'appellation de « perturbateurs endocriniens » mais il s'agit de leur effet et pas d'une famille chimique à proprement parler.

II.1.2. Le plomb

II.1.2.1. Le plomb dans l'histoire

Le plomb est l'un des métaux qui a été le plus anciennement et le plus largement utilisé par l'homme, probablement en relation avec sa grande malléabilité, sa ductilité et son faible point de fusion, entre 328 et 347°C[2]. C'est l'un des éléments des pigments retrouvés dans les tombes néandertaliennes moustériennes (40 000 ans avant Jésus-Christ). Il est présent dans des objets décoratifs provenant de sites néolithiques anatoliens, 6 200 ans avant Jésus-Christ; le premier collier de cou en plomb est daté de 6000 à 8000 ans avant notre ère, découvert dans la ville antique d'Anatolia. Le plomb était utilisé par les Égyptiens et les Hébreux, 4 000 ans avant Jésus-Christ, et les Phéniciens ont commencé à l'extraire en Espagne environ 2 000 ans avant notre ère[3]. Les Grecs et les Romains l'ont employé pour produire des céramiques. C'était le métal utilisé dans toutes les cités romaines pour l'adduction d'eau. Les Romains se servaient aussi de l'acétate de plomb comme édulcorant et conservateur du vin[3]. La connaissance de la toxicité du plomb est également très ancienne. Elle est citée par les médecins de l'Antiquité. Les premières descriptions de la colique et de la goutte saturnines sont attribuées à Hippocrate dans le livre VII Epidémies, près de 400 ans avant Jésus-Christ[4,5]. Nicandre de Colophon, poète et médecin grec du II^{ème} siècle avant Jésus-Christ, citait la céruse de plomb parmi les poisons. Dans Alexipharmiques, il détaille les symptômes relatifs à la colique et à la paralysie saturnine, occasionnés par l'ingestion de plomb[5]. La plupart des constatations relevées dans les textes anciens concernent des expositions par voie digestive. Dioscoride, médecin grec du

Ier siècle après Jésus-Christ, a soupçonné les effets néfastes des émanations saturnines pour les ouvriers exposés au plomb[4,6]. Les troubles neurologiques sont également évoqués dans la littérature antique. Dioscoride est le premier à faire mention de l'épilepsie induite par les préparations de plomb. Pour Arétée, médecin grec du Ier siècle après Jésus-Christ, les signes neurologiques sont une évolution naturelle de la colique de plomb[3,6]. Environ un siècle après Jésus-Christ, Aulus Cornelius Celsus dit Celse, médecin latin, dans *De Arte Medica*, listait la céruse de plomb (ou « blanc de plomb ») dans [7] la liste des poisons pour l'homme, il proposait un antidote spécifique à la céruse : « Si c'est la céruse, le suc de mauve ou des noix broyées dans du vin sont très efficaces ». Malgré cette connaissance de la toxicité du plomb, Celse citait de nombreuses autorités de l'époque qui en recommandaient l'usage dans des onguents, dont ceux appliqués aux blessures pour stopper l'hémorragie et réduire les risques d'infection ou d'inflammation[4,8]. À l'époque romaine, l'intoxication saturnine semble avoir été très fréquente, en particulier dans la classe aristocratique, où la consommation de vin additionné d'acétate de plomb était une pratique courante. Marcus Vitruvius Pollio, connu sous le nom de Vitruve, architecte romain au Ier siècle avant Jésus-Christ, a rappelé dans un traité consacré à l'adduction en eau que « l'eau est beaucoup plus saine dans les tuyaux de terre cuite que dans des conduites en plomb. Elle semble être devenue préjudiciable à cause du plomb, en effet la céruse est produite à partir du plomb et est réputée nocive pour le corps humain»[9]. On a cité les tuyaux de plomb comme source d'intoxication et de délabrement de l'élite romaine, mais il semble que l'eau était assez calcaire pour protéger les tuyaux de la corrosion par un dépôt calcaire. Si les tuyaux neufs ont pu contribuer à augmenter les teneurs en plomb de l'eau, ce serait plutôt à l'usage de vaisselle contenant du plomb et aux onguents enrichis en céruse et minium de plomb qu'il faudrait attribuer le saturnisme[2]. L'intoxication saturnine reste fréquente au Moyen-Age ; le plomb continue d'être utilisé notamment comme lest et dans l'architecture, on le trouve également comme contaminant de l'étain. Des indices laissent à penser qu'autour des faïenceries utilisant le plomb comme composé de l'émail, des cas de saturnisme ont existé, ainsi que sur les sites métallifères exploités pour le plomb ou l'argent qui lui est souvent associé. Pendant la Renaissance, l'intoxication au plomb fut surtout professionnelle chez les mineurs, les peintres ou les potiers, mais touchait aussi la population générale par la consommation de vins édulcorés à l'acétate de plomb ou de l'emploi de cosmétiques à base de céruse[3]. Pendant les XVIIIème et XIXème siècles, l'industrialisation a entraîné une diversification des utilisations du plomb et parallèlement une augmentation des travailleurs exposés et des intoxications professionnelles. Le plomb était utilisé par les armées, et sous forme de peinture à la céruse de plomb. Le style néogothique a augmenté la fabrication

de vitraux et d'ornements architecturaux en plomb. Jean Leclair, entrepreneur de peinture au milieu du XIX^{ème} siècle, a été décoré en 1849 de la Légion d'Honneur pour avoir introduit l'emploi du blanc de zinc en remplacement de la céruse de plomb (pigment blanc à base de plomb $PbCO_3$) qui causait la «terrible maladie des peintres» [7]. C'est en 1839 que Tanquerel des Planches établit une description clinique précise de l'intoxication au plomb[6]. Mais en 1831, Laennec faisait référence à l'anémie liée au plomb [5] . Et la première preuve directe de l'effet du plomb sur les globules rouges est apporté en 1840 par Andral et Gavarret, le comptage des globules rouges dans ces cas d'intoxication au plomb était plus faible que la normale[5]. Au cours des XX^{ème} et XXI^{ème} siècles, les intoxications professionnelles graves ont diminué, tandis que la production et l'utilisation de plomb augmentaient ; cette évolution étant due, avant tout, aux progrès de l'hygiène industrielle[3]. Le saturnisme est la première maladie professionnelle reconnue avec l'hydrargyrisme en 1919, il était déjà indemnisé comme accident du travail par les tribunaux depuis 1903 [10]. Mais si un meilleur contrôle des expositions professionnelles a rendu rares les formes graves du saturnisme en milieu de travail, il n'a pas fait disparaître la maladie. En effet, aux XIX^{ème} et XX^{ème} siècles, le saturnisme est resté fréquent avec l'avènement de la peinture au plomb et l'invention et la diffusion massive de l'essence plombée. Les premiers cas d'intoxication d'enfants par des peintures au plomb ont été rapportés en Australie dès 1904[11]. La première observation américaine a été publiée en 1914 ; mais c'est dans les années 1960 que les premières études épidémiologiques ont évalué la prévalence et la gravité du saturnisme infantile aux Etats-Unis [11]. En France, la céruse de plomb a été très utilisée dans les peintures jusqu'en 1915, la réglementation s'est durcie jusqu'à son interdiction totale en 1948 pour l'ensemble des professionnels. Ce n'est qu'en 1993 que l'interdiction de la peinture à la céruse s'est étendue aux non professionnels[12]. Le saturnisme infantile n'est devenu un problème d'actualité en France qu'en 1985-1986 suite au décès par encéphalopathie saturnine de deux enfants à Paris [13]. La première enquête prospective a été menée en 1987 dans 3 centres de PMI (Protection Maternelle et Infantile) du 11^{ème}[11], arrondissement de Paris. Elle portait sur 82 enfants asymptomatiques appartenant à une population à risque (habitat vétuste ou insalubre), 7 enfants avaient une plombémie supérieure ou égale à 250 $\mu g/L$. L'étude environnementale a permis d'identifier comme source d'intoxication le plomb contenu dans les peintures du logement[13]. Un Système de surveillance du saturnisme infantile en Ile-de-France (SSSILF) a été créé en 1992. Il a dépisté, entre 1992 et 2001, une plombémie supérieure ou égale à 100 $\mu g/L$ chez 25,5% d'enfants franciliens sélectionnés selon certains facteurs de risque d'exposition au plomb (soit 6194 enfants sur les 24269 sélectionnés)[14]. La Direction Générale de la Santé a mis en place en

1995 un Système National de Surveillance du Saturnisme[13]. Selon la dernière étude de l'INVS, en 2008-2009, la prévalence du saturnisme en France, chez les enfants de 1 à 6 ans, est estimée à 0,11% (soit 5 333 enfants), la moyenne des plombémies était de 15,1 µg/L[15]. Le plomb a été ajouté à l'essence à partir des années 1920, pour lubrifier les soupapes des moteurs et comme antidétonant. Avec l'évolution des moteurs à essence, la demande en indice d'octane a augmenté et l'additif de plomb est devenu de plus en plus nécessaire. Les États-Unis sont les premiers à avoir interdit le plomb dans l'essence en 1975. La commercialisation de l'essence sans plomb a débuté en France en 1990. La substitution totale est décidée par l'arrêté du 23 décembre 1999 et est appliquée depuis le 2 janvier 2000[12]. En ce début de XXIème siècle, en France, le saturnisme reste un problème de santé publique majeur. Les experts de la Commission d'orientation du plan national santé environnement ont inscrit la réduction des risques d'exposition au plomb parmi les thématiques prioritaires en matière de santé environnementale[16].

II.1.2.2. Toxicité du plomb

II.1.2.2.1. Propriétés du plomb

Le plomb est un métal gris bleuâtre malléable. Il en existe quatre isotopes naturels ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb . Les principaux minerais sont la galène (sulfure), la cérusite (carbonate) et l'anglésite (sulfate). Le plomb élémentaire a une faible[12] conductivité électrique et sa masse élevée lui confère un important pouvoir d'absorption des rayonnements X [3]. Le plomb n'a aucun rôle physiologique connu chez l'homme, sa présence dans l'organisme témoigne d'une contamination.

II.1.2.2.2. Sources d'exposition et normes

Les sources sont naturelles et anthropogéniques. Le plomb est assez abondant dans la croûte terrestre où sa concentration moyenne est comprise entre 10 et 20 mg/kg. Les principales sources de ce minerai sont les émissions volcaniques. La production de plomb peut aussi résulter de la décomposition radioactive de l'uranium, du thorium et du radon, mais c'est une source naturelle mineure de cet élément. La concentration atmosphérique de plomb, en l'absence de pollution anthropogénique, est comprise entre 10 et 100 ng /m³. [3,17] La production minière mondiale annuelle de plomb est comprise entre 3 et 3,5 millions de tonnes. Les principaux pays producteurs sont les États-Unis, le Canada, l'Australie, le Pérou, la Russie et le Mexique [18]. Les principales activités entraînant des expositions professionnelles au plomb, en France, sont la métallurgie du plomb et zinc, la fabrication et la récupération de batteries d'accumulateurs, le découpage au chalumeau de ferrailles peintes, le décapage

thermique ou mécanique de peintures anciennes, la production de cristal, l'usinage de bronzes au plomb, l'étamage de radiateurs automobiles[3,19,20]. La valeur limite de moyenne d'exposition (VME) au plomb réglementairement applicable aux concentrations atmosphériques mesurables en milieu de travail en France est de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [3]. Les expositions extraprofessionnelles se font par l'air, les poussières, l'eau, les aliments et le sol. Les antidétonants des carburants automobiles ont été la première source d'émission de plomb dans l'atmosphère, pendant la période 1960-1980. Le plomb représentait alors le tiers du poids des particules émises par les gaz d'échappement. Les autres sources notables d'émission atmosphérique de plomb sont les industries, les incinérateurs d'ordures et les volcans[3][13]. La poussière est une importante source d'exposition au plomb de la population générale. Sa teneur en plomb dépend de l'activité industrielle actuelle ou passée du voisinage[21]. Elle est peu influencée par la circulation automobile de proximité. Elle dépend surtout de la nature de l'habitat ; les peintures anciennes et mal entretenues s'écaillent, rendant le plomb accessible. Elles entraînent alors des contaminations des locaux et des occupants, souvent massives chez les enfants atteints de pica [20]. La concentration de plomb dans les eaux naturelles souterraines et de surface est généralement faible, inférieure à $10 \mu\text{g}/\text{l}$ et souvent à $1 \mu\text{g}/\text{l}$ [3]. Cependant, les eaux acides ou faiblement minéralisées peuvent s'enrichir en plomb, lors de leur distribution, si le système d'adduction contient des éléments en plomb (tuyaux, soudures, robinetterie,...)[22]. En France, le plomb est interdit à la pose dans les canalisations depuis 1995 et dans les soudures depuis 1998. Dans l'Union Européenne, la valeur limite pour la concentration du plomb dans l'eau destinée à la consommation humaine est de $25 \mu\text{g}/\text{l}$. Elle a été réduite à $10 \mu\text{g}/\text{l}$ en 2013 [20]. Les aliments n'apportent, habituellement, qu'une faible quantité de plomb, à condition qu'ils ne proviennent pas de végétaux cultivés (ou d'animaux élevés) dans une zone contaminée, qu'ils n'aient pas été préparés avec des ustensiles ou encore conservés dans des récipients contenant du plomb (étains décoratifs, céramiques artisanales, cristal). Une étude française en 2000-2001 a estimé à $15 \mu\text{g}$ par repas l'apport de plomb par les aliments[12]. Les autres sources de plomb à l'origine d'intoxications extraprofessionnelles sont : la contamination par des vêtements de travail rapportés au domicile par un proche exposé professionnellement, la fabrication de soldats de plomb, l'ingestion de plomb de pêche ou de chasse, la fabrication de munitions et la pratique régulière du tir avec des armes à feu dans un local mal ventilé. La rétention de projectiles de plomb après blessure par arme à feu n'entraîne qu'exceptionnellement une intoxication saturnine[3]. Enfin, les autres sources extraprofessionnelles liées à des pratiques culturelles (utilisations de médecines traditionnelles, usage de cosmétiques à base de plomb, etc) [14].

II.1.2.2.3. Absorption, distribution et élimination

L'absorption de plomb se fait par inhalation, ingestion ou contact cutané[3]. L'absorption des vapeurs de plomb est respiratoire. Celle des poussières inhalées est respiratoire et digestive : la rétention respiratoire des particules est comprise entre 30 et 50 %, selon leur granulométrie et la ventilation des personnes exposées[3]. En pratique, la principale voie d'absorption du plomb est digestive. Chez l'adulte, en moyenne, 5 à 10 % de la dose ingérée est absorbée. Le passage systémique est beaucoup plus important chez le jeune enfant (40-50 %)[3]. Il est fortement augmenté par le jeûne [23], la carence martiale [24], les régimes pauvres en calcium[25] et par la vitamine D[26]. Le passage transcutané des dérivés inorganiques du plomb est très faible (< 0,5 %) si la peau est intacte[25]. La pénétration des poussières déposées sur la peau des mains est digestive, elle résulte de l'activité main-bouche et de la contamination d'aliments ou d'objets portés à la bouche[3]. La distribution du plomb dans l'organisme n'est pas homogène. Elle a fait l'objet de nombreuses modélisations ; les plus généralement admises distinguent trois compartiments, en fonction de leurs cinétiques d'élimination : le sang, les tissus mous et l'os, dont les demi-vies respectives sont de 36 jours, 40 jours et 27 ans [19]. À l'état d'équilibre, le plomb sanguin ne représente que 1 à 2 % de la quantité présente dans l'organisme. Les tissus mous contiennent 5 à 10 % de la dose interne. Chez l'adulte, près de 95 % du plomb présent dans l'organisme est dans l'os. Chez l'enfant, ce compartiment ne représente qu'environ 75 % de la dose interne. Le plomb fixé sur l'os trabéculaire est, comme celui des tissus mous, biologiquement actif et facilement mobilisable. Le plomb lié à l'os compact constitue l'essentiel du plomb osseux, il ne produit pas d'effet toxique et ses mouvements sont très lents, couplés à ceux du calcium. Il est redistribué en cas de déplétion des autres compartiments et par tous les phénomènes entraînant une déminéralisation tels que la grossesse, l'allaitement, l'ostéoporose, l'immobilisation prolongée, les tumeurs osseuses[19]. Le plomb traverse facilement la barrière placentaire. À la naissance, les plombémies de la mère et de l'enfant sont très voisines[27]. L'excrétion du plomb est principalement urinaire (> 75 %) et fécale (15-20 %). Le reste est éliminé dans les phanères, la sueur et les sécrétions bronchiques. La demi-vie d'élimination est très augmentée en cas d'insuffisance rénale. Il existe aussi une excrétion lactée. La concentration de plomb dans le lait est généralement comprise entre 10 et 30 % de la plombémie [17]. À l'arrêt de l'exposition, la cinétique d'élimination du plomb est polyphasique: après une exposition unique, la première période a une demi-vie très brève (30 minutes à quelques heures), elle correspond à une phase de distribution, pendant la seconde période, le temps de

demi-décroissance de la plombémie est d'environ 30-40 jours, et pendant la phase terminale, la demi-vie est supérieure à 10 ans[3].

II.1.2.3. Impacte sur la santé chez les enfants

L'exposition au plomb peut avoir de graves conséquences sur la santé des enfants. À des niveaux élevés, le plomb attaque le cerveau et le système nerveux central, provoquant le coma, des convulsions et même la mort. Les enfants qui survivent à une intoxication aiguë au plomb risquent de souffrir de retards mentaux et de troubles du comportement. À des niveaux d'exposition plus faibles, qui n'entraînent pas de symptômes évidents, on sait maintenant que le plomb altère de diverses manières de nombreux systèmes organiques. En particulier, il peut affecter le développement du cerveau chez l'enfant, ce qui entraîne une baisse du QI, des changements comportementaux (réduction de la faculté de concentration et hausse des comportements antisociaux, par exemple) et une baisse des résultats scolaires. L'exposition au plomb cause également anémie, hypertension et déficience rénale et elle a des effets toxiques sur le système immunitaire et l'appareil reproducteur. On pense que les effets neurologiques et comportementaux sont irréversibles.

Il n'existe pas de concentration de plomb dans le sang qui soit sans danger. Même des concentrations sanguines aussi faibles que 5 µg/dL sont parfois associées à une baisse de l'intelligence de l'enfant, à des problèmes comportementaux et à des difficultés d'apprentissage. À mesure que l'exposition au plomb augmente, la diversité et la gravité des symptômes et des effets s'accroissent également

Fait encourageant, la suppression progressive de l'essence au plomb dans la plupart des pays a, avec d'autres mesures de lutte, réduit fortement les valeurs de la plombémie dans la population. En juillet 2021, l'essence au plomb pour les voitures et les camions n'était plus vendue nulle part dans le monde [28]. Il faut cependant faire davantage d'efforts pour éliminer progressivement les peintures au plomb : jusqu'à présent, 41 % des pays seulement ont instauré des contrôles contraignants dans ce domaine [29].

II.2. Spéciation du plomb

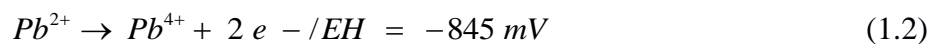
II.2.1 Mécanismes de relargage du plomb

Le plomb est présent sous forme solide neutre ($Pb_{(s)}$) dans les conduites en plomb, dans les éléments de plomberie en laiton (tel que les robinets) ainsi que dans les soudures. Dans les

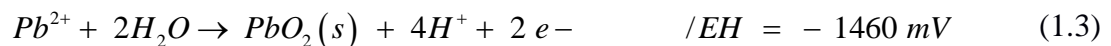
alliages de type laiton, le plomb est présent sous forme de globule (donc sous une phase distincte) à l'intérieur d'un mélange monophasique ou biphasique de cuivre et de zinc [30]. Cependant, en présence d'un électrolyte (ions dans l'eau), le plomb est instable et s'oxyde sous forme d'ions Pb^{2+} solubles (Eq 1.2) [31] dans des conditions normales de pression et de température.



Une seconde forme ionique de plomb est également possible à un état d'oxydation (IV). Toutefois les conditions qui permettent sa présence sous forme libre sont incompatibles avec une matrice d'eau potable.



La formation de Pb (IV) est néanmoins possible à la surface des conduites de Pb sous forme de dioxyde de plomb.



Le potentiel d'oxydoréduction EH positif dans l'équation (1.2) signifie que le plomb Pb(s) possède une plus forte propension à constituer un site anodique que le couple (H^{+}/H_2) [32]La réaction cathodique associée peut être, par exemple,

La réduction de l'oxygène :



Le plomb peut être directement relargué sous forme complexe :



Ou sous forme d'un dépôt à l'état solide à la surface du métal :



II.2.2 Espèces de plomb présente et réaction d'équilibre chimique

La corrosion entraîne la formation d'ions et de molécules qui se retrouvent en solution dans l'eau, entraînant certaines limites quant à la concentration de plomb dissous présent. Il existe également un équilibre entre les phases liquides et solides, équilibre régi par différents facteurs (dont les constantes de solubilité K_s). Différentes espèces de plomb solide peuvent être précipitées; les principales sont présentées au tableau 1.1[31–33].

Tableau II.1 Constantes de solubilité de différentes espèces de plomb qui peuvent être formées à la surface de conduites exposées à de l'eau potable.

Nom	Formule chimique	Constante de solubilité (Log K_s)
Massicot:	PbO	-15,09
Hydrocérusite:	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	-45,46
Cérusite :	$PbCO_3$	-13,13
Pb (II) Phosphate :	$Pb_3(PO_4)_2$	-44,50
Plattnérite:	PbO_2	-65,49

La faible constante de solubilité du $Pb_3(PO_4)_2$ et des autres phosphates de plomb amène l'utilisation de phosphate (sous forme d'orthophosphates) comme inhibiteur de corrosion.

Les principaux facteurs influençant la formation des différentes espèces de plomb sont [34] :

- Le potentiel d'oxydoréduction de l'eau causé par la présence d'oxydant (i.e. chlore, oxygène dissous).
- Le PH.
- La concentration de plomb en présence.
- L'alcalinité de l'eau (ou la concentration en carbone inorganique dissous).
- La température.
- La pression.

La **Figure 1** présente un diagramme de Pourbaix décrivant les principales espèces de plomb en fonction du pH, de la concentration de plomb et du potentiel d'oxydoréduction (EH).

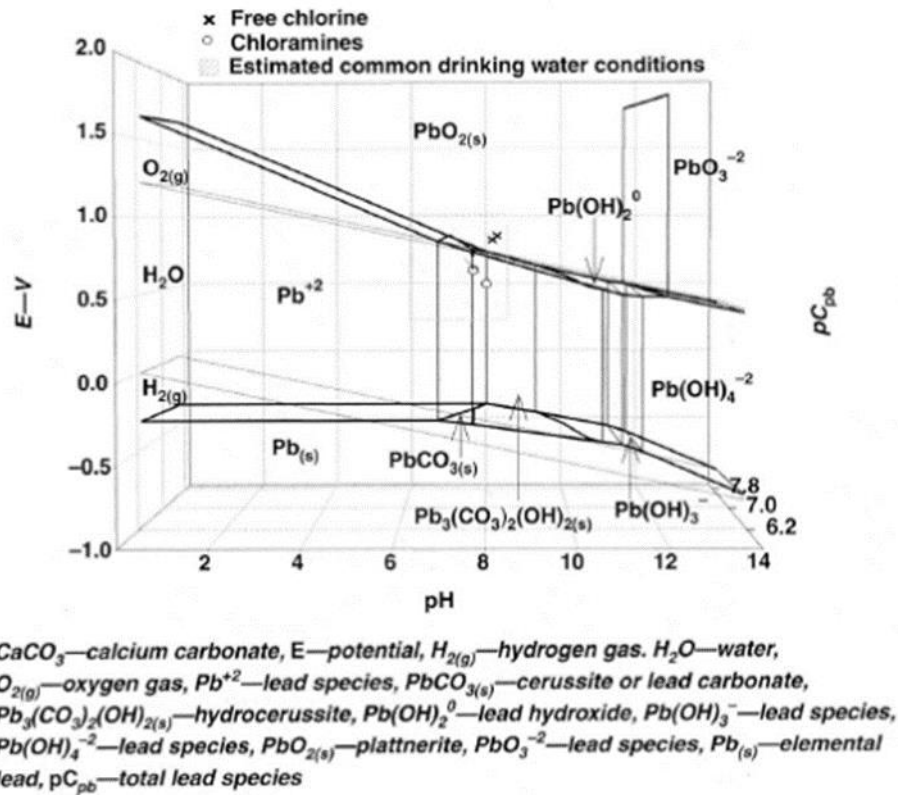


Figure II.1. Diagramme de Pourbaix du plomb pour une eau ayant une alcalinité de 50 mg/L CaCO_3 [35].

Ce type de diagramme présente toutefois certaines limites. Ainsi, il ne tient pas compte de la cinétique de réaction, montrant uniquement les espèces de plomb présente à l'équilibre. De plus, il ne considère pas la pression partielle d'oxygène et d'hydrogène qui pourrait être plus élevée à proximité des électrodes [36]. Les caractéristiques intrinsèques de l'eau entraînent des variations majeures dans la dissolution du plomb dans les conduites. Les facteurs physico-chimiques ayant le plus d'impact sur la dissolution du plomb sont le pH et la température [37]. Pour des raisons ayant trait à la thermodynamique, la solubilité à l'équilibre et le taux de dissolution des sous-produits du plomb augmentent avec la hausse de la température[38]; [39]; [40]; [41].

Références :

- [1] Sbartai A 2014 *Conception et développement de nouveaux microcapteurs chimiques pour la détection des métaux dans les eaux* These de doctorat (Lyon 1)
- [2] Lessler 1988 The Ohio State University 1988-06 Lead and Lead Poisoning from Antiquity to Modern Times *undefined*
- [3] Masson E Toxicité du plomb et de ses dérivés *EM-Consulte*
- [4] Anon Jammart S., Histoire du saturnisme de l'Antiquité à nos jours, Th. d'exercice : Médecine Générale : Nancy : 2006 - Recherche Google
- [5] Waldron H A 1966 The Anaemia of Lead Poisoning: A Review *Br J Ind Med* **23** 83–100
- [6] Planches L T des 1839 *Traité des maladies de plomb ou saturnines* (Ferra)
- [7] Forget G 1974 *Herblay* ([Herblay] (15, rue d'Argenteuil, 95220): G. Forget)
- [8] Henderson J *On Medicine, Volume I*
- [9] Gros P 2013 Vitruve : l'architecture et sa théorie, à la lumière des études récentes : Aufstieg und Niedergang der römischen Welt, II, 36, 1, Berlin, New York, 1982, p. 659-695 *Vitruve et la tradition des traités d'architecture : Frabrica et ratiocinatio* Collection de l'École française de Rome (Rome: Publications de l'École française de Rome) pp 173–209
- [10] Anon . Davezies P., Les Maladies Professionnelles, Dictionnaire historique et philosophique de la médecine Paris, 2003 - Recherche Google
- [11] Anon Warnings unheeded: a history of child lead poisoning.
- [12] Anon Miquel G., Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information n°26, Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2000-2001 - Recherche Google
- [13] Anon Lutte contre le saturnisme infantile lié à l'habitat indigne : analyse du dispositif dans trois départements d'Ile-de-France *Vie publique.fr*
- [14] BRETIN (P.), BRETIN (P.), CUESTA (J.), DELOUR (M.), FAIBIS (I.), GARNIER (R.), GINOT (L.), GIRY (P.), JESOP (S.), LECOFFRE (C.), PRINCE (C.) and SQUINAZI (F.) 2004 Dix ans de surveillance du saturnisme de l'enfant en Ile-de-France. *Dix ans de surveillance du saturnisme de l'enfant en Ile-de-France.*
- [15] Anon Imprégnation des enfants par le plomb en France e...Catalogue en ligne IREPS ORS Pays de la Loire
- [16] Anon Momas I., Callard J.F., Lesaffre B., Rapport de la Commission d'orientation du plan national santé environnement, AFSSE, 2004, 248p - Recherche Google

- [17] Programme U N E, Organization W H and Organisation I L 1995 *Inorganic Lead - Environmental Health Criteria 165*
- [18] Anon ACTION NÉPHROTOXIQUE DU PLOMB, DU CADMIUM ET SON INHIBITION PAR UN COMPLEXE DE BIOPROTECTEURS
- [19] Anon Testud F., Métaux 4ème partie : plomb, thallium, vanadium, zinc, Pathologie toxique en milieu de travail, 1998, p.159-78 - Recherche Google
- [20] Anon Bismuth C. et al. Plomb, Toxicologie Clinique, Paris: Flammarion Médecine-science, 2000, p.638-55 - Recherche Google
- [21] Anon Expertise Collective INSERM, Plomb dans l'environnement. Quels risques pour la santé ? Paris: éditions INSERM; 1999, 461p - Recherche Google
- [22] Anon Thiriat-Delon H., Steffan J., Nicolas D., Enquête de dépistage du saturnisme infantile d'origine hydrique dans les Vosges, Santé Publique (Bucur) 1994; 3:263-73 - Recherche Google
- [23] Heard M J, Chamberlain A C and Sherlock J C 1983 Uptake of lead by humans and effect of minerals and food *Sci Total Environ* **30** 245–53
- [24] Marcus A H and Schwartz J 1987 Dose-response curves for erythrocyte protoporphyrin vs blood lead: effects of iron status *Environ Res* **44** 221–7
- [25] Mahaffey K R, Gartside P S and Glueck C J 1986 Blood lead levels and dietary calcium intake in 1- to 11-year-old children: the Second National Health and Nutrition Examination Survey, 1976 to 1980 *Pediatrics* **78** 257–62
- [26] Anon Intestinal lead and calcium absorption: effect of 1,25-dihydroxycholecalciferol and lead status - PubMed
- [27] Anon Etchevers A. et al. Imprégnation des enfants par le plomb en France en 2008-2009 BEHWeb n°2, 27 mai 2010 - Recherche Google
- [28] Anon 2021 End of leaded fuel use a 'milestone for multilateralism' *UN News*
- [29] Anon Lead Poisoning | Annual Review of Medicine
- [30] Development O of R & STAGNATION TIME, COMPOSITION, PH, AND ORTHOPHOSPHATE EFFECTS ON METAL LEACHING FROM BRASS
- [31] Benjamin M M 2002 *Water chemistry* (Boston: McGraw-Hill)
- [32] Anon Corrosion in Drinking Water Distribution Systems: A Major Contributor of Copper and Lead to Wastewaters and Effluents | Environmental Science & Technology
- [33] Ma L Q, Hardison D W, Harris W G, Cao X and Zhou Q 2007 Effects of Soil Property and Soil Amendment on Weathering of Abraded Metallic Pb in Shooting Ranges *Water Air Soil Pollut* **178** 297–307
- [34] Development O of R & Internal Corrosion and Deposition Control

- [35] Assessment U E N C for E 2009 Effect of free chlorine and chloramines on lead release in a distribution system
- [36] Piron D L and National Association of Corrosion Engineers 1991 *The electrochemistry of corrosion* (Houston, TX: NACE)
- [37] Anon Plumbosolvency of Waters | Nature
- [38] Anon Analytical Methods for Drinking Water: Advances in Sampling and Analysis | Wiley *Wiley.com*
- [39] Anon Challenges in addressing variability of lead in domestic plumbing | Water Supply | IWA Publishing
- [40] Anon Internal Corrosion Control in Water Distribution Systems: M58 - AWWA (American Water Works Association), Abigail F. Cantor - Google Livres
- [41] Anon Britton: Factors influencing plumbosolvency in Scotland - Google Scholar

Chapitre III

« L'imagination est plus importante que la connaissance »

- Albert Einstein -

III.1. Introduction

Le but de notre travail est la mise en œuvre des méthodes électrochimiques pour l'étude des phénomènes d'interface impliqués à la fois dans le domaine de corrosion, et le domaine des capteurs électrochimiques.

La méthode gravimétrique est une méthode simple facile à acquérir et exprime de façon explicite la vitesse de corrosion en terme de perte de masse. Néanmoins nous avons tenté de comparer les résultats obtenus par méthodes électrochimiques. Ses méthodes électrochimiques qui présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

Nous décrivons ci-dessous les méthodes et techniques expérimentales utiliser lors de cette étude.

III.2. Méthode gravimétrique

▪ Principe de la méthode

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, elle nécessite tout simplement une balance électronique sensible aux faibles mesures de la perte de masse, bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur.

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive (1M HCl dans notre cas) maintenue à une température constante.

La vitesse de corrosion (V_{corr}) est définie comme une perte de masse par unité de surface et de temps, exprimée en ($g\ cm^{-2}\ h^{-1}$) par la relation suivante[1] [2] :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (II.1)$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (II.2)$$

Où : m_1 : masse de l'échantillon avant l'essai en g.

m_2 : masse de l'échantillon après l'essai en g.

S : surface totale de l'échantillon en cm^2 .

T : temps d'immersion d'échantillon dans la solution en h.

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} * 100 \quad (II.3)$$

V_{corr}° : La vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

V_{corr}^{inh} : La vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

Néanmoins cette méthode ne permet d'accéder aux paramètres cinétiques tels que la vitesse des réactions électrochimique, et l'approche aux mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Mais le recours à des techniques électrochimiques s'avère nécessaire pour compléter l'étude de la corrosion et l'inhibition.

III. 3. L'étude électrochimique

III. 3. 1. Suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert

Le potentiel de corrosion en circuit ouvert désigné aussi par le potentiel libre ou potentiel d'abandon, qui représente la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal / électrolyte : corrosion, passivation ou immunité.

Cependant, ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence. Lorsqu'aucun courant ne circule à travers l'électrode de travail, la détermination du potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode.

Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de la concentration et de la température.[3]

Le suivi du potentiel de corrosion en circuit ouvert nous donne également une indication sur le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel[4].

Les courbes de la figure suivante illustrent les différents cas [5].

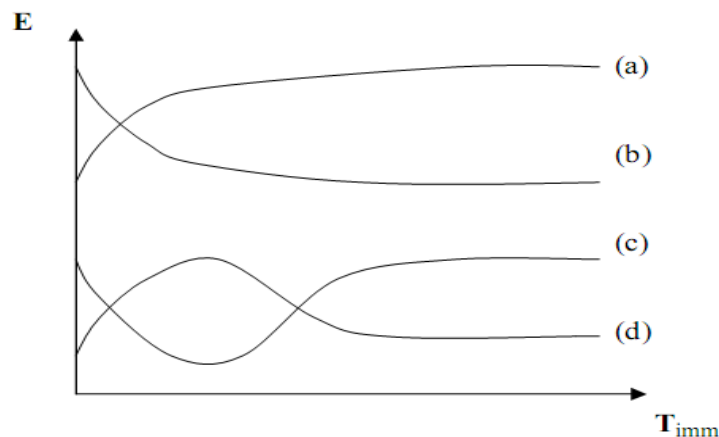


Figure III.1 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion

(a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation ;

(b) : Le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal c'est le cas de l'aluminium plongé dans la soude.

(c) : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a une attaque suivie de passivation. C'est le cas de l'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique à 15 ou 20 %.

(d) : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu. L'aluminium oxydé naturellement à l'air, puis plongé dans une solution aqueuse de chlorure de sodium contenant des sels mercuriels présente une courbe potentiel-temps de ce type.

III. 3. 2. Courbes de polarisation

▪ Principe de la méthode

En plongeant un métal dans un milieu électrolytique quelconque, il tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long, pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel appelée : Potentiel de corrosion (E_{corr}).

Les courbes $i = f(E)$ (méthode potentiodynamique) sont déterminées donc en appliquant un balayage de potentiel variable à l'électrode de travail par rapport à une référence et à mesurer l'intensité du courant (la densité du courant) correspondante qui circule entre l'électrode du travail et l'électrode auxiliaire pour chaque valeur de potentiel. La densité du courant de corrosion i_{corr} peut être alors déterminée graphiquement à l'aide des droites de Tafel (Figure-III. 2).

La méthode nécessite l'utilisation d'un montage à trois électrodes :

- Une électrode de travail.
- Une électrode de référence (Electrode au Calomel Saturé dans cette étude).
- Une électrode auxiliaire.

Les courbes de polarisation (courant-tension) stationnaires permettent aussi d'appréhender la formation de films inhibiteurs. En effet, la présence d'un film peut se caractériser sur ces courbes par la diminution de la densité du courant de corrosion sur un large domaine de potentiel.

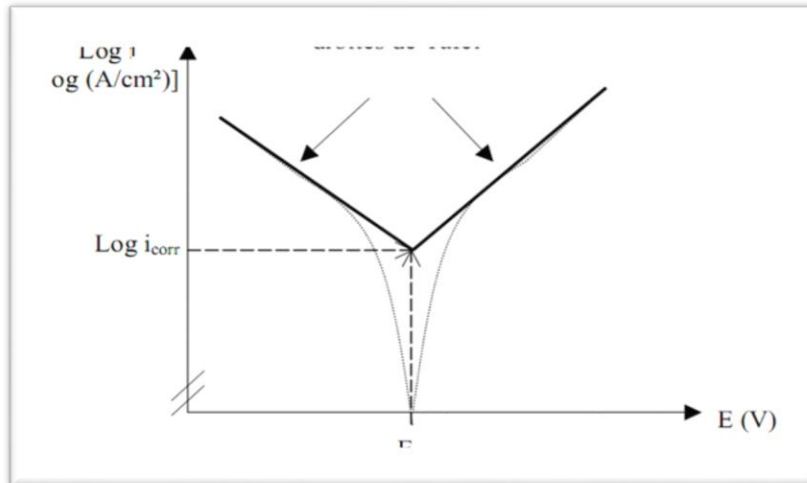


Figure III. 2 : détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de TAFEL

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre en laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat), mais elle présente un certain nombre de limitations :

- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV) ; il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de I_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.
- Les courbes $E = f(\log I)$ doivent être linéaires sur au moins une décade en courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence du dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable[6].

III. 3. 3. La voltammétrie cyclique

▪ Principe de la méthode

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse [2]. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir effectué un cycle. Dans ce cas on dénomme la méthode "Voltammétrie cyclique" (appellation standard. La voltammétrie n'atteint sa véritable puissance que lorsqu'on la pratique en aller- retour, dont le principe est d'effectuer un balayage linéaire de potentiel à partir d'un potentiel initial E_i , tel que :

$$E = E_i \pm vt \quad (\text{II.4})$$

Où v : la vitesse de balayage, le signe + correspond à un balayage vers les potentiels positifs, le signe - à un balayage vers les potentiels négatifs.

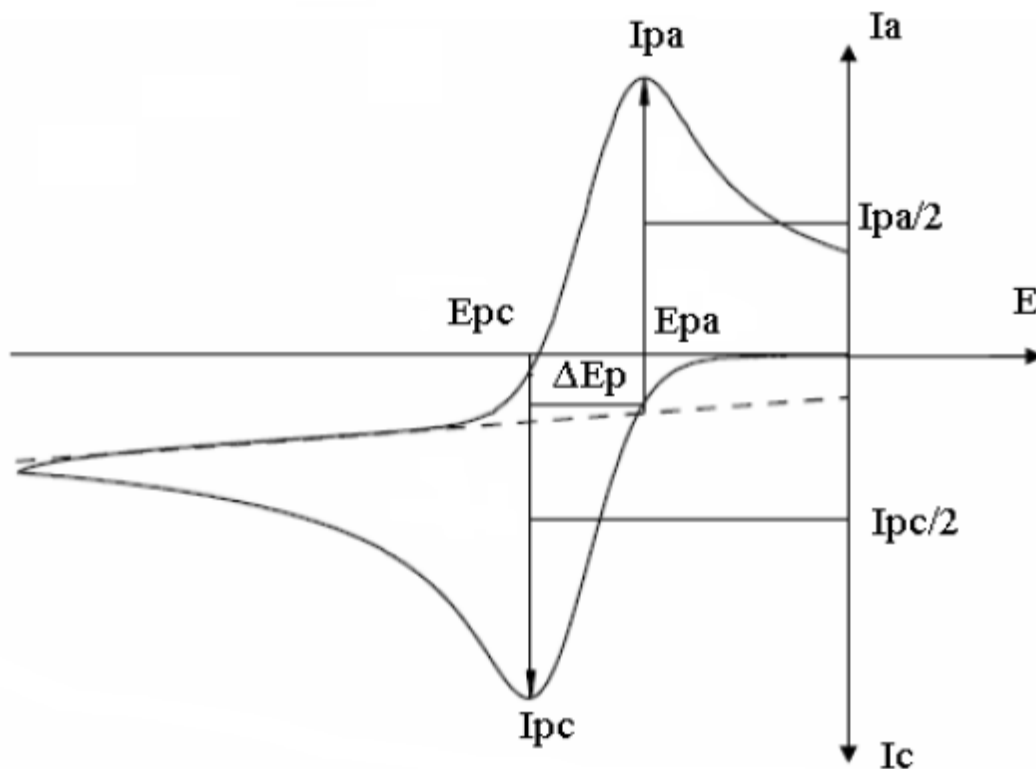


Figure. III.3 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique

La figure III.3 représente l'allure générale d'un voltampérogramme $I=f(E)$. Les grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont : I_{pc} , I_{pa} : courant de pic cathodique et anodique, E_{pc} , E_{pa} : potentiel de pic cathodique et anodique, $E_{pc}/2$, $E_{pa}/2$: potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique, ΔE_p ; différence de potentiel entre E_{pc} et E_{pa} .

L'évolution du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltampérométrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur de $E(t)$, porte le nom de voltammogramme ou volta-ampérogramme ou aussi courbe de polarisation[7].

III. 3. 4. Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle ou SIE

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse et capteurs électrochimique sélective aux ions, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie.

III. 3. 4. 1. Définition et principe

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure I.1). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

**Figure III. 4.** Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \phi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage ϕ . L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II.5})$$

Ou, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 (Fig. III.4). Il est aussi possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée. L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\phi(\omega)} \quad (\text{II.6})$$

Ou :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$$j = \sqrt{-1} \quad (\text{II.8})$$

$|Z|$ étant le module de l'impédance, ϕ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad (\text{II.9})$$

Et :

$$\phi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad (\text{II.10})$$

Où :

$$Z_r = |Z| \cos \phi \quad (\text{II.11})$$

Et :

$$Z_j = |Z| \sin \phi \quad (\text{II.12})$$

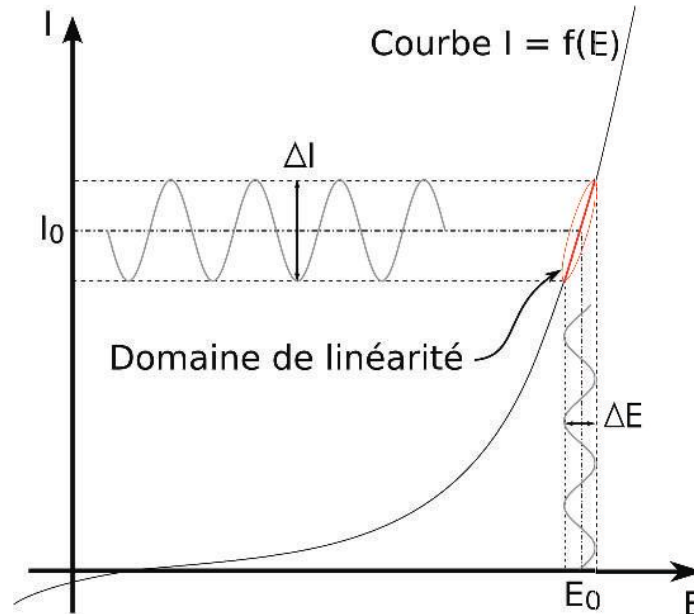


Figure III.5 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (Fig. III.5).

Le tracé de la fonction :

$$\left. \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_f = f(\Delta E) \quad (\text{II.13})$$

$$\left. \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_{f=0}$$

Permet de s'assurer que l'amplitude est adaptée pour que la perturbation reste dans le domaine linéaire. La figure III.6 présente deux exemples de ce type de courbe pour deux systèmes différents, le nickel passif et le fer en milieu sulfurique, à deux fréquences différentes, respectivement 40 et 10 Hz. Au vue du graphique, il est clair qu'un domaine de linéarité peut être défini (partie

horizontale), avec une amplitude maximale acceptable (indiquée par le point d'incurvation de la courbe) qui dépend de la fréquence, pour un matériau donné. La figure III.7 donne un exemple de domaine de linéarité en fonction de la fréquence et du potentiel de polarisation E_0 (U_1, U_2, U_3). Pour que les mesures d'impédance soient acceptables, il est nécessaire de se placer dans la zone non hachurée.

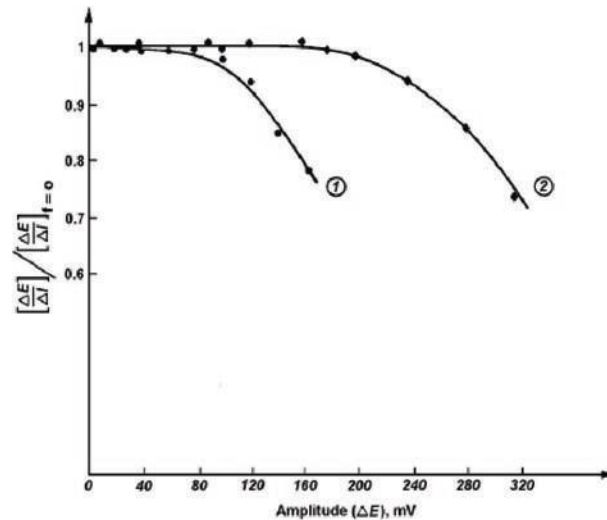


Figure III.6 : Tracé de l'équation (III.13) pour 2 systèmes : (1) fer en milieu sulfurique à 10 Hz, (2) nickel passif en milieu sulfurique à 40 Hz.

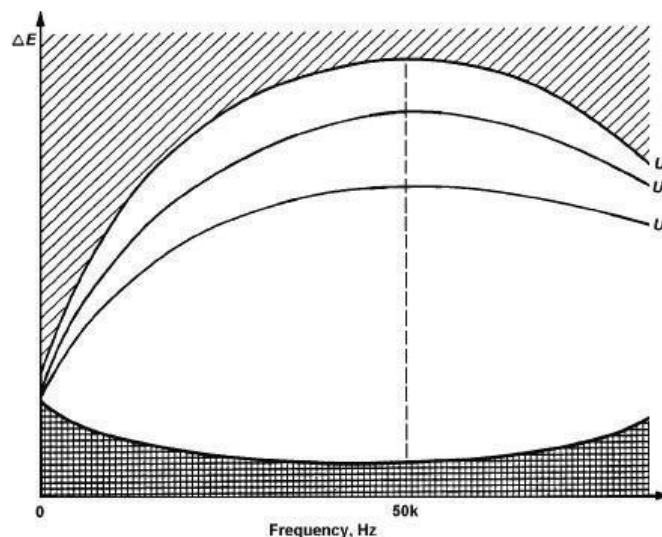


Figure III.7 : Tracés de ΔE (relevé au point d'incurvation de la courbe tirée de l'équation (III.13)) en fonction de fréquence et du potentiel de polarisation (courbe U_1, U_2, U_3), pour un système électrochimique donné.

III.3.4.2. Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, il est donné par la résolution de l'équation de Laplace :

$$\nabla^2\Phi = 0 \quad (\text{II.14})$$

où Φ représente le potentiel.

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée, à l'exception de certains cas particuliers discutés par Huang et al. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e . L'impédance de la chute ohmique est :

$$Z_{R_e}(\omega) = R_e \quad (\text{II.15})$$

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions (figure III.8). L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité C est donnée par l'équation :

$$Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad (\text{II.16})$$

Avec :

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{e} \quad (\text{II.17})$$

Où « C » est la capacité, ϵ la permittivité relative du diélectrique, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique.

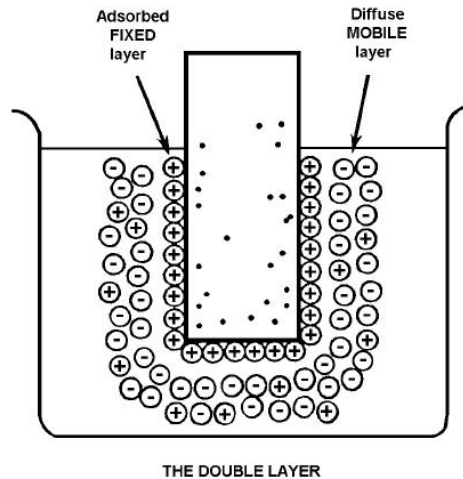


Figure III.8 : Représentation schématique de la double couche par Kauffman (les points dans l'électrode représentent des charges négatives).

Il peut aussi se produire des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. En considérant l'équation suivante :



Deux cas sont à prendre en considération : soit la cinétique de réaction est strictement contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusion el.

Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique I_f au courant mesure est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. En faisant l'hypothèse que le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel), l'impédance mesurée est donc :

$$Z_{R_{tc}}(\omega) = R_{tc} \quad (\text{II.19})$$

Avec :

$$R_{ic} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_0} \quad (\text{II.20})$$

Quand le système est à l'équilibre, où :

$$\frac{1}{R_{ic}} = \frac{n^2 F^2 A}{RT} \left[-\alpha k_f \overline{C_{ox}} \exp\left(\frac{-\alpha n F V}{RT}\right) - (1-\alpha) k_b \overline{C_{Red}} \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F V}{RT}\right) \right] \quad (\text{II.21})$$

Dans un cadre plus général.

Dans les équations précédentes, R représente la constante molaire des gaz, T la température, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F la constante de Faraday, I_0 le courant d'échange à l'équilibre, α le coefficient de transfert, k_f et k_b les constantes de réaction, A l'aire de la surface sur laquelle se produisent les réactions, $\overline{C_{ox}}$ et $\overline{C_{Red}}$ les concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites et $V = (E - E^0)$, E étant le potentiel auquel est effectuée la mesure d'impédance et E^0 le potentiel standard du système étudié. Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes. Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante :

$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (\text{II.22})$$

Avec :

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{C_{red} \sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox} \sqrt{D_{ox}}} \right] \quad (\text{II.23})$$

Ici, C_{red} et C_{ox} sont les concentrations en solution des espèces appartenant au couple redox et D_{red} et D_{ox} sont leurs coefficients de diffusion respectifs. La couche de diffusion peut aussi avoir une épaisseur finie. Ceci se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst. L'impédance de Warburg est alors donnée par l'équation suivante :

$$Z_w(\omega) = R_d \frac{\tanh\left(\sqrt{j\omega} \frac{\delta_n^2}{D}\right)}{\sqrt{j\omega} \frac{\delta_n^2}{D}} \quad (\text{II.24})$$

Dans cette équation, R_d est une résistance de diffusion, et δ_n l'épaisseur de la couche de diffusion selon le modèle de Nernst. D'un point de vue pratique, l'épaisseur de cette couche de diffusion peut être contrôlée en ajustant la vitesse de rotation d'une électrode tournante.

Quand $\omega \rightarrow 0$, l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation ou R_p . Ce paramètre peut aussi être obtenu à partir de la courbe courant-tension $I = f(E)$ du système. En effet, le calcul de la pente dE/dI autour de potentiel de corrosion E^0 donne R_p . Quand la résistance de polarisation est obtenue, le diagramme d'impédance est complet en basse fréquence.

III.3.4.3. Exploitation des résultats

III.3.4.3.1 Utilisation des schémas électriques équivalents

A la lumière des paragraphes précédents, il semble assez naturel de faire l'analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L dont l'impédance est donnée par la relation suivante :

$$Z_L(\omega) = jL\omega \quad (11.25)$$

Qui peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes (batteries par exemple). D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg vue précédemment ou le CPE (constant phase element).

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e branchée en série avec une capacité interfaciale, C_0 ou un CPE (Q_0) si le comportement est non idéal (figure III.9 a et b). Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde, . . .

Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la figure III.9c. C'est une évolution du modèle de l'électrode bloquante où une résistance R_{tc} traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de double couche. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg W comme il est indiqué sur la figure III.9d. Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales. Dans l'étude d'électrodes recouvertes par un film polymère (peinture), le modèle le plus répandu est le modèle proposé par Beaunier. Il est présenté sur la figure I.6e. Ici, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film avec R_{pore} (résistance de pore) et C_f (capacité de film), et un second traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture (R_{tc} et C_{dc} cités précédemment).

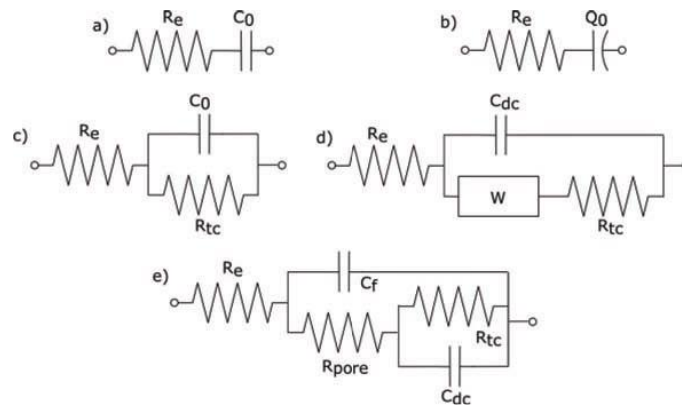


Figure III.9 : Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés :
 a) électrode bloquante idéalement polarisable, b) électrode bloquante avec comportement CPE, c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, d) modèle de Randles et e) modèle du film de peinture.

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle. Par exemple, dans le cas du circuit de Randles (figure III.9d), seul R_e est présent loin de l'interface. Au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche et le transfert de charge s'effectuent simultanément. Par contre, il est nécessaire que l'espèce active ait accès à la surface de l'électrode pour que la réaction se produise. C'est pourquoi W puis R_{tc} sont branchés en série, le tout étant connecté en parallèle avec C_{dc} (ou Q_{dc}). Un moyen de vérifier expérimentalement la validité et la qualité des mesures d'impédance obtenues est d'utiliser les relations de Kramers-Kronig qui permettent de relier la partie réelle et la partie imaginaire d'un spectre d'impédance. Ces relations permettent de mettre en évidence un certain nombre d'artefacts de mesure. L'utilisation de ces relations couplées à une méthode d'étude des structures d'erreurs donne la possibilité d'analyser plus finement les spectres. Les travaux de Agarwal et al. sont une bonne illustration de l'application de ces techniques.

I.1.3.2 Représentation traditionnelle des données

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_r(\omega)$ en abscisse et $-Z_j(\omega)$ en ordonnée (contrairement aux conventions utilisées en électrotechnique). Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats haute fréquence alors que la représentation de Bode

offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques. Pour illustrer ce qui a été présenté ci-dessus, des diagrammes d'impédance électrochimique tirés d'un article écrit par Orazem *et al.* sont donnés sur la figure III.10 dans le plan complexe de Nyquist et sur la figure III.11 selon la représentation de Bode.

III.3.4.3.4. Autres types de représentation

Récemment, Orazem *et al.* ont proposé d'autres possibilités pour tracer les diagrammes d'impédance. Ces représentations ont pour but d'extraire facilement certains paramètres sans avoir recours à l'ajustement des spectres par des circuits électriques équivalents. Toutefois, quand l'utilisation des circuits équivalents s'avère utile, cela permet de fixer un certain nombre de paramètres, ce qui limite le nombre d'inconnus et facilite par là-même l'ajustement des spectres. Pour illustrer

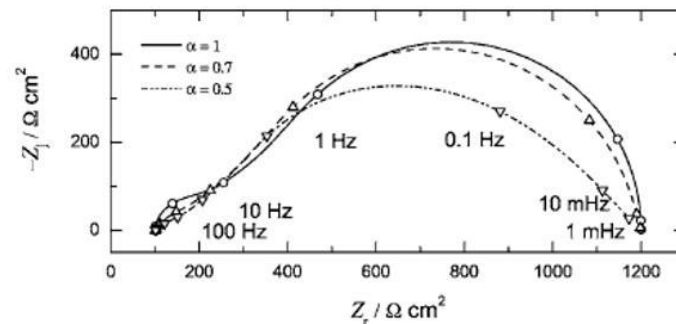


Figure III.11 : Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist.

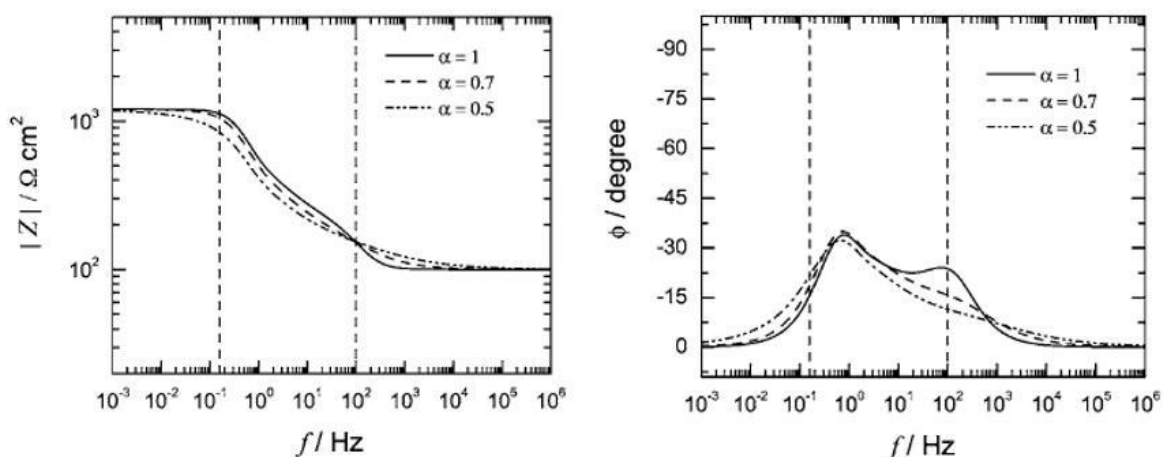


Figure III.11 : Tracés des diagrammes d'impédance selon la représentation de Bode.

Chacune de ces nouvelles formes de représentation, les diagrammes présentés sur les figures III.10 et III.11 ont été repris et traités en conséquence. Dans le cas où le système étudié présente

une chute ohmique importante, c'est-à-dire un R_e élevé, la partie haute fréquence du spectre est fortement masquée par l'influence de la résistance d'électrolyte. Pour avoir une meilleure lisibilité des phénomènes se déroulant dans ce domaine de fréquence, il est possible de tracer une représentation de Bode modifiée en utilisant les relations suivantes :

$$\phi_{CORR} = \tan^{-1} \left(\frac{Z_j}{Z_r - R_e} \right) \quad (II.26)$$

Et :

$$|Z|_{corr} = \sqrt{(Z_r - R_e)^2 + Z_j^2} \quad (II.27)$$

Ici, Z_r et Z_j représentent respectivement les parties réelles et imaginaires du spectre, R_e est la résistance d'électrolyte estimée en lisant Z_r quand $\omega \rightarrow \infty$. La détermination de R_e doit être la plus précise possible. L'amélioration obtenue par cette opération est visualisée sur la figure III.12. Parfois, l'utilisation d'un CPE, s'avère nécessaire dans un circuit électrique équivalent. Ce CPE est caractérisé par deux paramètres : Q le coefficient,

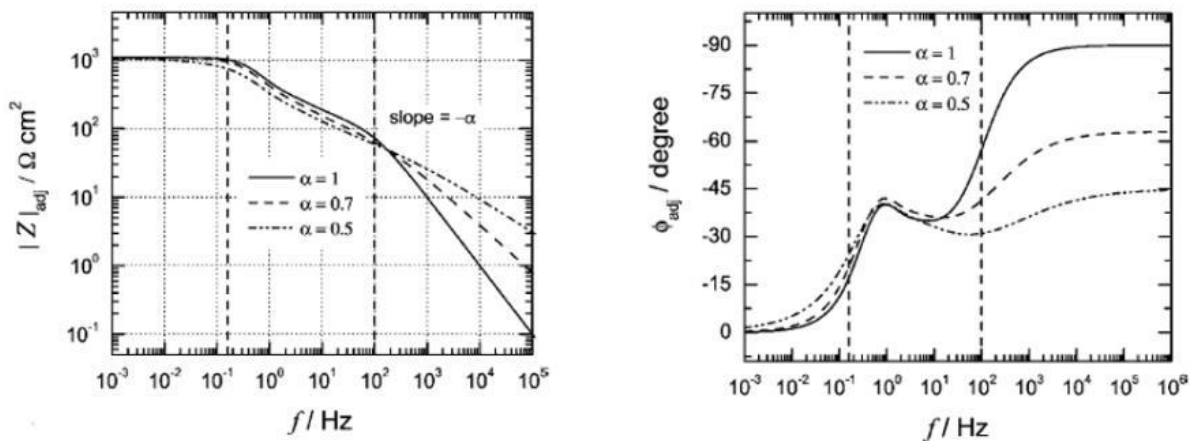


Figure III.12 : Effet de la correction de la chute ohmique sur la représentation de Bode, à comparer à la figure III.11.

et α qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. En traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre peut être extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquence associée au comportement CPE. Si est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité. La figure III.13 montre un exemple de ce type de représentation.

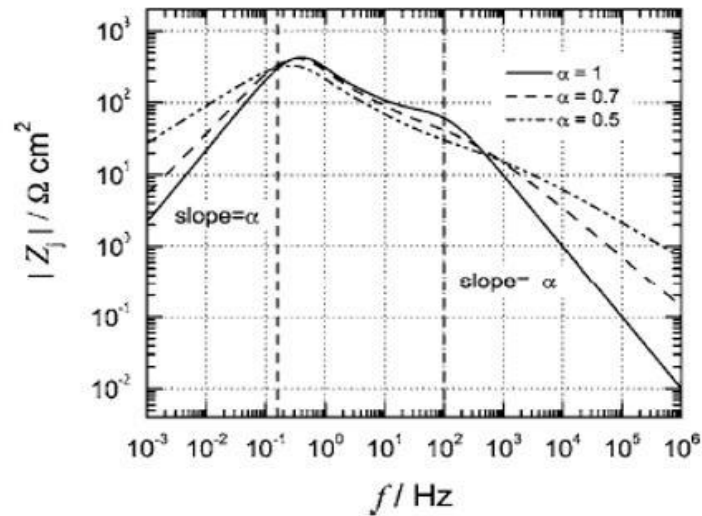


Figure III.13 : Détermination du paramètre α à partir de la pente de la courbe dans la représentation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques.

Une autre façon de présenter les diagrammes d'impédance peut s'avérer intéressante : le tracé du logarithme de Q_{eff} en fonction du logarithme de la fréquence (figure III.14). Q_{eff} s'obtient de la manière suivante :

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \frac{-1}{Z_j(2\pi f)^\alpha} \quad (\text{II.28})$$

α représente l'intensité du comportement CPE, f la fréquence et Z_j la partie imaginaire du spectre. Bien entendu, la technique décrite plus haut peut être appliquée afin d'obtenir la valeur de α . Si $\alpha = 1$ alors l'équation se réduit à l'expression :

$$Q_{eff} = C_{eff} = \frac{-1}{Z_j(2\pi f)} \quad (\text{II.29})$$

Dans les deux cas, l'asymptote à la courbe dans le domaine haute fréquence donne la valeur du coefficient CPE de double couche Q_{dc} avec une erreur de 1% dans les conditions décrites pour l'équation (III.28), ou de la capacité de double couche C_{dc} dans l'autre cas.

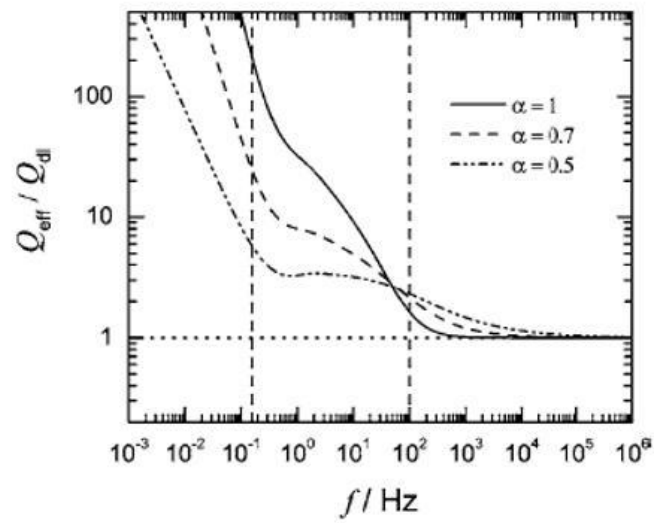


Figure III.14 : Tracé du rapport $Q_{\text{eff}}/Q_{\text{dl}}$ en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmiques. Ici l'auteur a choisi de tracer le rapport car Q_{dl} (équivalent de Q_{dc}) est connu.

Chapitre IV

« La science d'aujourd'hui est la technologie de demain »

- Edward Teller -

IV.1. Introduction

Les principaux composants de ISE (ion sensitive électrode) à savoir polymère, plastifiant, ionophore; suivi du protocole expérimental d'élaboration de ISE pour la détection des ions Pb^{2+} , en utilisant comme ionophore la "lignine" extraite des noyaux d'olives caractérisée par les techniques spectroscopiques (RMN, HPLC, FTIR).

La voltammetrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique s'avère des outils performants pour la caractérisation des membranes.

IV.2 Concepts généraux

IV.2.1. Les membranes

La membrane est l'un des éléments principaux d'une électrode sélective puisque c'est à travers ce composant que s'effectue la reconnaissance et la détection de l'analyte, autrement dit « la membrane » est la partie réceptrice d'un capteur chimique.

La membrane est élaborée à partir d'un polymère dont le choix repose sur la prise en compte de deux critères principaux :

Tout d'abord, le matériau doit avoir une température de transition vitreuse, " T_v " relativement basse par rapport à la température ambiante afin que les chaînes soient suffisamment mobiles et facilitent la conduction ionique [1].

Le second critère concerne la constante diélectrique du polymère qui doit être élevée. Ce qui facilite la dissociation des espèces dans la solution et dans le réseau membranaire. Ce sont les deux principaux critères. Mais il existe d'autres paramètres et contraintes qui doivent être respectés pour construire un capteur au fonctionnement optimal.

Un support polymérique "idéal" doit donc :

- Avoir une faible " T_v " par rapport à l'ambiante.
- Avoir une constante diélectrique élevée
- être soluble dans des solvants où d'autres additifs sont solubles (ionophore)
- avoir un faible coût
- être résistant et stable dans le temps
- Avoir une faible résistance électrique
- Être adaptable à toutes les configurations possibles (solide, liquide, micro-composants).
- pouvoir être utilisé dans des milieux aqueux ou organiques.

Les limitations sont nombreuses et il n'existe évidemment aucun polymère qui combine autant de "qualités". Dans ce contexte, différents matériaux ont été utilisés au fil des années pour construire un capteur fiable, durable, facile à développer et à utiliser.

L'électrode de pH a été la première électrode sélective où le verre lui-même est l'élément sensible aux ions hydrogène. La compréhension du mécanisme des électrodes de pH a fait

l'objet de nombreuses études depuis de nombreuses années. Même si cela n'est pas clairement établi et expliqué, les propriétés de ce verre ont donné l'idée de créer des capteurs sensibles à d'autres ions basés sur les mêmes principes de fonctionnement, c'est-à-dire en mettant en contact un élément sensible aux ions avec l'analyte à détecter[2].

IV.2.2. Matrice : le polymère et les plastifiants

La matrice joue le rôle de support de la membrane et c'est la source principale de ses propriétés intrinsèques. Les premières propriétés associées à cet ensemble de composants sont la résistance physique et mécanique qui doit être suffisante pour assurer sa résistance aux conditions d'utilisation. Selon la littérature, différentes matrices ont été utilisées telles que des verres fonctionnalisés[3], des supports à base de carbone inorganique ou simplement de carbone [4] ou des polymères [3,5,6,6–12]. Chacune de ces options présente des avantages et des inconvénients qui doivent être évalués en fonction des besoins de l'application.

Compte tenu de la plage de détection des ions Pb^{2+} dans une solution 1M de KNO_3 à surveiller, notre choix s'est porté sur une membrane polymérique. Le polymère qui sera utilisé doit avoir différentes propriétés essentielles pour en faire un bon candidat comme élément de la matrice. Premièrement, il doit être soluble dans un solvant organique volatil qui doit également être un bon solvant pour le reste des éléments de la membrane. Deuxièmement, c'est le polymère qui est responsable des propriétés mécaniques et il doit fournir un milieu hydrophobe avec une grande mobilité moléculaire.

L'aspect hydrophobe est nécessaire pour garder les ions en dehors de la membrane et pour limiter les interactions de surface avec eux. L'aspect mobilité ionique élevée est lié aux agents actifs. Pour avoir cette propriété, il est important que la température de transition vitreuse (T_v) du polymère soit supérieure à la température d'utilisation[13]. Pour cette raison, des plastifiants sont ajoutés au polymère. Les plastifiants sont de petites molécules organiques non volatiles qui sont miscibles avec les longues chaînes du polymère. Ils jouent un rôle similaire à celui d'un solvant en s'intercalant dans sa structure offrant un plus grand degré de liberté qui apporte la mobilité moléculaire désirée.

Le rapport quantitatif entre les deux éléments de la matrice vise à couvrir la résistance mécanique et la mobilité moléculaire, en conservant la mobilité, tout en maintenant la température d'utilisation entre la T_v et la température de fusion. Le rapport habituellement utilisé dans la littérature mentionne un fort excès de plastifiant. Bien que certaines études aient montré une augmentation de la mobilité conduisant à une amélioration de la vitesse et de l'intensité de la réponse un rapport de masse de quatre pour un (4:1), il est courant d'utiliser un rapport de masse de deux pour un (2:1).

Il existe un autre aspect important associé au plastifiant qui dépend de sa nature chimique. Certains plastifiants sont polaires tandis que d'autres sont apolaires. Cela influencera non seulement la stabilité des ions dans la membrane, mais aussi la stabilité de certaines conformations des agents actifs qui seront ajoutés [13,14].

IV.2.2.1. PVC

Le chlorure de polyvinyle, dont la formule chimique est présentée dans la figure 1, est le matériau le plus utilisé pour les membranes sélectives[1,15]. La très grande majorité des

électrodes sélectives décrites dans la littérature est basée sur une membrane en PVC qui contient l'ionophore adapté à la détection de l'ion considéré. Les études concernant les ISEs à membrane PVC sont extrêmement nombreuses et il est donc difficile de résumer toute la littérature en un seul chapitre.

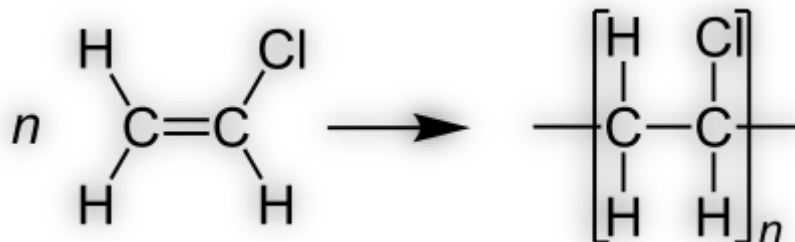


Figure IV.1. La formule chimique du PVC.

Aussi surprenant que cela puisse paraître, le PVC est un polymère qui ne valide pas les deux principaux critères précédemment cités. Sa température de transition vitreuse de $+81^{\circ}\text{C}$ est bien supérieure à la température ambiante et son aspect dur, rigide et cassant ne le rend pas facile à manipuler. C'est l'un des inconvénients de ce polymère car il nécessite l'incorporation d'additifs, souvent des plastifiants coûteux, pour sa mise en œuvre. De plus, un mauvais vieillissement dans le temps en raison d'une fragilité relativement importante ou de la perte d'éléments sensibles aux ions (ionophores) fait que le PVC est loin d'être le support polymère idéal pour l'élaboration de membranes sélectives. D'autres matériaux ont été étudiés et mis en œuvre pour remplacer le PVC comme les caoutchoucs par exemple.

IV.2.2.2. Les ionophores et les espèces détectées

Les membranes sélectives sont initialement des matériaux polymères qui ne présentent aucune sélectivité ionique. Afin de les rendre sélectives, des composés organiques sont introduits dans leur réseau. Ces composés sont appelés porteurs d'ions et sont divisés en deux catégories : les composés chargés et les composés neutres. Le mécanisme de détection est différent pour chaque cas. Un transporteur chargé agit sur la base d'échanges ioniques entre le milieu et la membrane, ce qui n'est pas le cas de la seconde catégorie constituée par les ionophores.

Les ionophores sont des molécules neutres, le plus souvent cycliques, qui facilitent l'insertion des ions dans la membrane en se complexant avec eux. Ce sont généralement des composés lipophiles et spécifiques d'un seul ion ou d'un groupe restreint d'ions.

L'un des ionophores les plus connus est le sélectif de l'ion potassium appelé valinomycine [16], qui est un antibiotique produit par *Streptomyces fulvissimus*. Sa structure chimique est présentée ci-dessous (figure IV. 2). Le potassium est le plus approprié au regard de sa taille qui lui permet de se fixer dans la cavité formée. Bien entendu, il est inévitable que cette même cavité puisse recevoir d'autres ions dont la structure et la taille sont proches de celles du potassium.

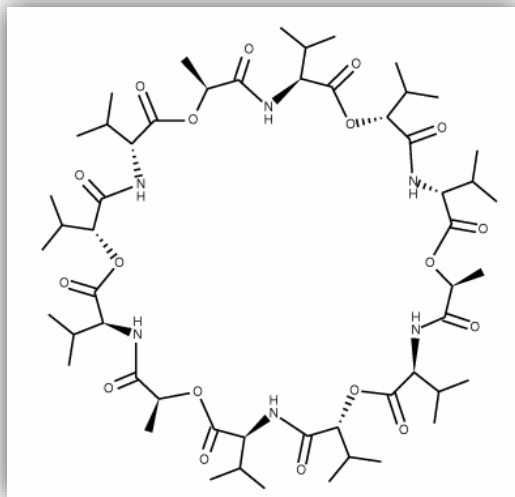


Figure IV.2. La molécule de valinomycine.

Outre la valinomycine et certains antibiotiques de la même famille [17], la famille des éthers couronnés est également utilisée pour la détection des ions alcalins[18]. En parallèle, d'autres types d'ionophores ont été développés afin de créer des systèmes sensibles à tout type d'ions ; par exemple, de nombreux dérivés des éthers couronnés sont utilisés pour la détection de différents ions lourds[19–23]. La détection d'ions lourds ainsi que d'anions nitrates ou sulfates ou de tensioactifs est aujourd'hui une exigence dictée par les normes de protection de l'environnement [24]. Dans ce contexte, les types d'ionophores utilisés sont en constante évolution. Les acides gras ont été référencés pour la détection du $Pb(II)$ [25] ou les calixarènes [26] pour la détection des ions argent, les porphyrines pour le mercure[27].

Presque tous les cations simples et bon nombre d'anions ainsi que des composés plus complexes tels que les tensioactifs organiques, peuvent maintenant être détectés grâce à la multitude d'ionophores existants.

D'un autre point de vue, les ionophores sont des substances organiques lipophiles qui fixent sélectivement des ions de manière favorable et réversible [28,29]. La nature de ces interactions est à la base de la sélectivité potentiométrique des EIS avec des membranes contenant des ionophores. Une grande variété d'ionophores permet la détection sélective de divers analytes, principalement des ions mais parfois aussi des espèces neutres. Les principes fondamentaux des capteurs potentiométriques et optiques basés sur les ionophores, ainsi qu'une brève caractérisation d'un grand nombre d'ionophores, sont présentés dans des articles de synthèse [30,31]. Bien qu'elles aient été publiées il y a plus de dix ans, ces revues restent très pertinentes. Actuellement, la plupart des progrès de la théorie des ISE et de leurs applications sont liés aux membranes à base d'ionophores. Cela fait de ces membranes, probablement, le type le plus important, et par conséquent, nous commençons notre discussion approfondie des ISEs avec ce type particulier de membranes de capteur : les électrodes à base d'ionophores. À l'origine, les membranes à base d'ionophores étaient constituées de liquides, à savoir des solutions d'ionophores dans des solvants organiques appropriés. Cependant, depuis plusieurs décennies déjà, les membranes polymères à base de solvants, avec des matrices polymères

contenant normalement des plastifiants, et dopées avec des ionophores et des échangeurs d'ions, prédominent fortement sur les membranes liquides dans la plupart des applications.

IV.2.2.3. La lignine

A la base la lignine est le constituant fondamental du bois, qui imprègne les membranes cellulosiques des cellules dites « lignifiées » (tissus de soutien et de conduction de la sève brute, sclérenchyme des noyaux, etc.)[32].

En **1838**, le chimiste français PAYEN a été le premier à démontrer que le bois est un mélange hétérogène de divers composés chimiques. Afin d'isoler la cellulose, il devait éliminer une substance à fort pourcentage de carbone qu'il appela « matière incrustante » car, pour lui, cette matière paraissait entourer complètement la cellulose. En confirmant cette « hypothèse d'incrustation », SCHULZE, en 1844, emploie pour la première fois le terme de « lignine », il confie que la lignine forme un complexe avec les autres composés de type hydrate de carbone (LCC: Lignin Carbohydrate Complex).

La structure de la lignine est certes complexe, mais un pétrole brut l'est aussi. Ce n'est pas seulement dans sa forme structurale native que résident tous les obstacles à la détermination de sa structure. Une bonne part de ces obstacles prend corps dans les procédés industriels de destruction des fibres végétales qui ont comme finalité essentielle la production de cellulose. D'un point de vue chimique on peut définir la lignine comme un polymère tridimensionnel formé à partir de trois unités monomères phénoliques qui sont : l'alcool coniférylique, l'alcool sinapylique et l'alcool p-coumarylique (Figure IV. 3).

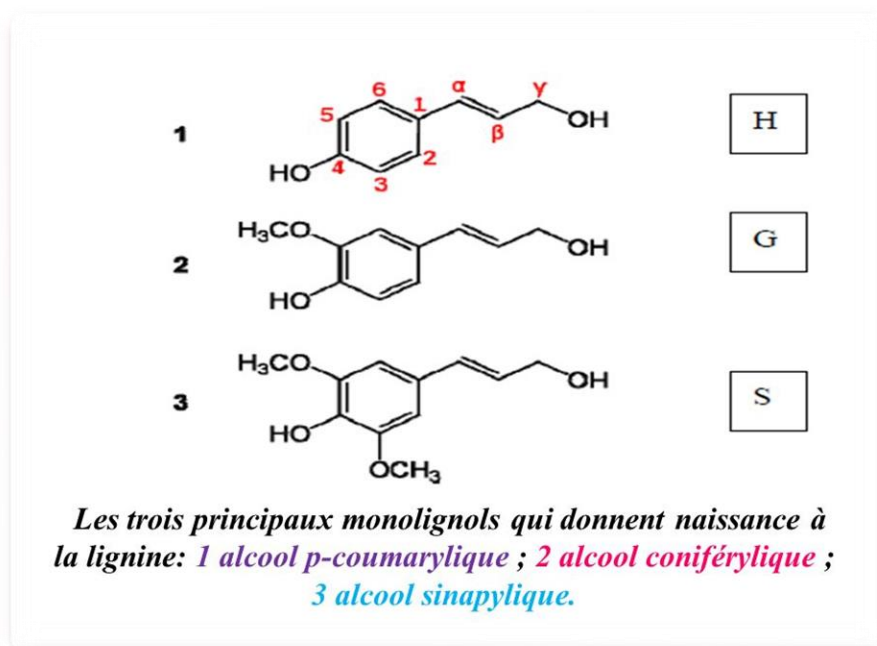


Figure IV.3. Les trois principaux monolignols qui donnent naissance à la lignine : l'alcool coniférylique, l'alcool sinapylique et l'alcool p-coumarylique

Selon la littérature l'espèce majoritaire présente dans la composition chimique des noyaux d'olive c'est la lignine [33] puis après la cellulose et l'hémicellulose respectivement à

40.4% , 32.2% et 27.1% [33], ce qui nous a permis d'attribuer la reconnaissance ion-membrane aux groupement fonctionnels de l'espèce majoritaire dite la lignine, et dans cet axe nous nous somme impliquer a confirmer la présence de ses groupes fonctionnels dans notre extrait a côtés de celles des autres composant aussi présents avec la lignine .

Le tableau suivant nous montre les principaux groupements de la lignine exprimés en fonction de 100 unités C₉ [34].

Tableau IV.1. Principaux groupements de la lignine exprimés en fonction de 100 unités C₉.

Groupements	Épinette	Bouleau
Méthoxyle: - OCH ₃	92 – 96	139 - 158
Phénolique libre: Ø-OH	15 – 30	9 -13
Alcool benzylique	15 - 20	
Éther cyclique	3-5	
Éther non cyclique type benzyle	7-9	
Liens éthyléniques: C=C	7	
Carbonyle: C=O	20	

La spectroscopie infrarouge (ATR et FT IR) est largement utilisée pour identifier les groupements fonctionnels de la lignine. Elle permet d'identifier les fonctions de la lignine dans la région proche infrarouge (4000-600 cm⁻¹). Le Tableau IV. 2. montre quelques longueurs d'onde caractéristiques des groupements fonctionnels de la lignine[35][36].

Tableau IV. 2 Principales valeurs des bandes de lignine observées en infrarouge [37].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Identification
3460-3412	Étirement des OH
2935-2848	Étirement de C-H dans les groupes CH ₃ et CH ₂
2880-2689	Vibration de C-H dans les groupes méthoxyles
1738-1709	Étirement des c=o non conjugués des cétones et esters

1675-1645	Étirement des c=o conjugués
1605-1593	Vibration des noyaux aromatiques et étirement des C=O
1515-1505	Vibration des noyaux aromatiques
1470-1460	Déformation asymétrique des C-H dans CH ₃ and CH ₂
1430-1422	Vibration des C-H aromatique sur le plan
1370-1365	Étirement des C-H aliphatique dans CH ₃
1330-1325	Vibration de l'anneau syringyle avec l'étirement de C=O
1270-1266	Vibration de l'anneau guaiacyle avec l'étirement de C=O
1230-1221	Étirement de C-C, c-o et C=O, Anneau guaiacyle et C=O
1140	Déformation plane des C-H aromatiques des guaiacyles
1128-1125	Déformation plane des C-H aromatiques des guaiacyles, étirement des alcools secondaires et C=O
1086	Déformation des C-H des alcools secondaires et des éthers aliphatiques ou aromatiques
1035-1030	Déformation plane des C-H aromatiques, Déformation des c-O des alcools primaires, étirement des C=O
925-915	Déformation or du plan des C-H aromatique
858-853	Déformation or du plan des C-H en position 2,5 et 6 du guai acyle
815	Déformation or du plan des C-H en position 2,5 et 6 du guai acyle

IV.2.3. Complexe Lignine-métal :

La formation de complexes lignine-métal est largement décrite dans la littérature Nemat et al. [38] ont étudié l'influence des ions du Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ et Al⁺ sur le jaunissement d'une pâte chimico-mécanique (PCM). Ils ont traité la PCM avec différents ions métalliques. Les résultats ont indiqué que les complexes lignine-Fe²⁺ sont le plus influant sur le jaunissement de la pâte. Des efforts considérables ont été effectués pour développer de nouveaux adsorbants de métaux lourds pour le traitement des eaux. En effet plusieurs déchets agricoles ont été testés comme adsorbants [39],[40],[41], [42],[43]. Récemment, l'affinité de la lignine avec les ions métalliques est utilisée par différents chercheurs pour fabriquer des bioadsorbants. Des études utilisant la lignine et la cellulose comme adsorbant [43],[44],[45] ont révélé que les groupes fonctionnels tels que l'alcool, les cétones et les groupes carboxyliques sont impliqués dans les réactions de

complexation avec des cations métalliques ainsi que dans le mécanisme d'échange d'ions. Guo et al. [46] ont étudié l'adsorption des ions de métaux lourds Pb (II), Cu (II), Cd (II), Zn (II) et Ni(II) sur une lignine isolée à partir de la liqueur noire. Ils ont démontré que la lignine présente une affinité avec les ions métalliques dans l'ordre suivant : Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > Ni(II). Les données de cinétiques d'adsorption de ces métaux suivent le même ordre. L'adsorption de ces ions est fortement dépendante du pH et de la force ionique. Selon Guo et al.[46], les sites phénoliques de la lignine ont une plus grande affinité pour les ions métalliques que les sites carboxyliques. Pour enlever les Cr(III) contenus dans les eaux usées, Zhang et al. [47] ont utilisé la lignine de la liqueur noire comme adsorbant. Une capacité d'adsorption maximale de 17 mg/g de Cr(III) a été mise en évidence. Dans son article intitulé « Métal ions binding onto lignocellulosic biosorbent », Krishnani et al. [48] ont étudié l'utilisation d'un bioadsorbant lignocellulosique pour l'adsorption et échange de différents ions de métaux lourds à savoir Pb²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ et Zn²⁺ [37].

Tableau IV. 3 La composition chimique des noyaux d'olives.

Composition wt. %			
cellulose	hémicelluloses	lignine	références
29.9	28.1	27.7	[49]
33.5	24.5	23.1	[50]
27.1	32.2	40.4	[51]
36.4	26.8	26.0	[52]

IV.3. Matériaux et Membrane

- **Métal de l'électrode :** Le Platine utilisé pour la fabrication de l'électrode est le platine.
- **L'électrolyte :** l'électrolyte utilisé dans les essais électrochimiques de ce travail est le KNO₃ 1M (MERCK).

IV.4. Extraction des noyaux d'olives

Plusieurs études ont été publiées concernant les olives[53] et la composition chimique des noyaux d'olives [53,54] où il a été confirmé que les noyaux contiennent de la lignine.

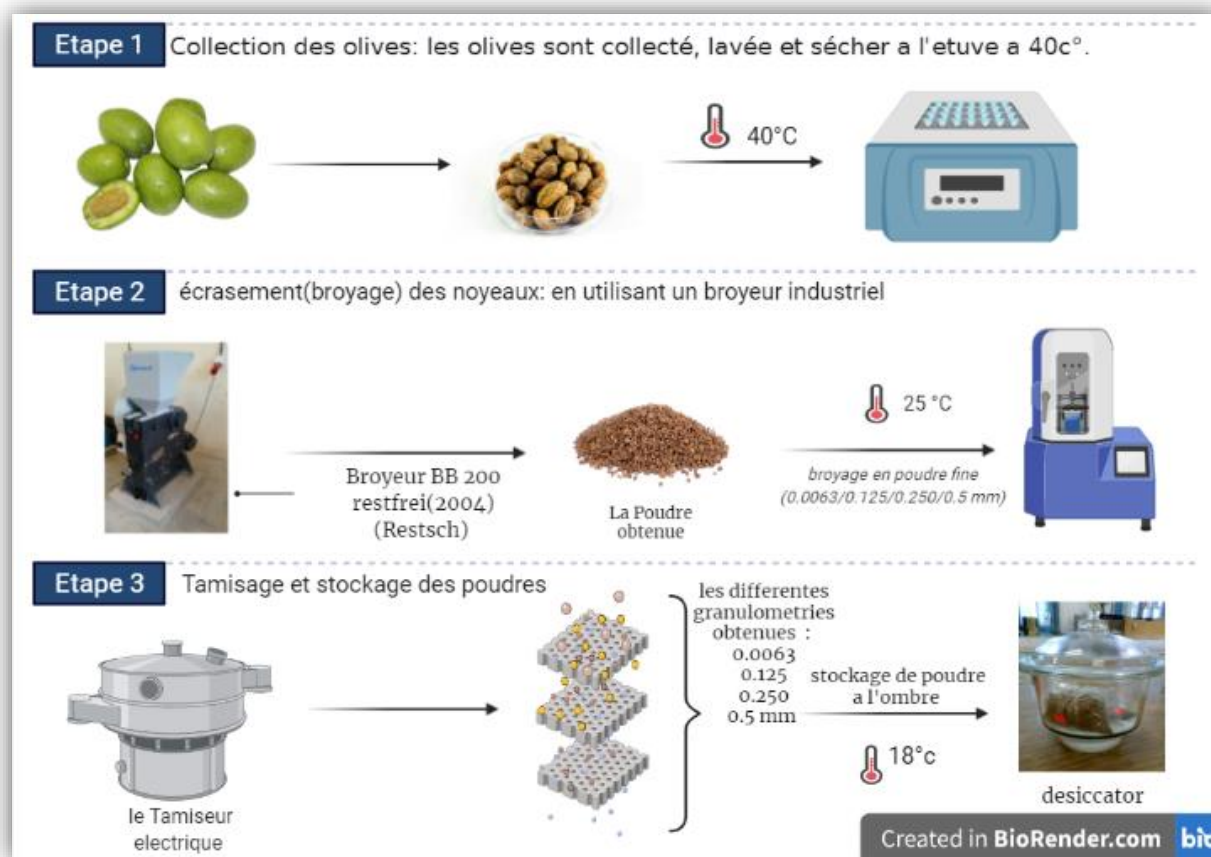


Figure IV.4 *Traitement de noyaux avant extraction*[55]

Les olives ont été fraîchement récoltées dans la région de Mila, au nord-est de l'Algérie. Les noyaux d'olives ont été séparés puis ont été soumis à un processus de perforation afin d'en extraire les principes actifs comme le montrent les schémas ci-dessus « figure IV.4 », le prétraitement des noyaux se fait en trois étapes : la collecte, le broyage, le tamisage électrique et le stockage hermétique.

Le processus de macération, qui est une technique d'extraction réalisée à température ambiante, consiste à maintenir le matériel végétal en contact prolongé avec un solvant ou un mélange de solvants pour en extraire les principes actifs.

La figure 4 montre le mode de macération où nous avons appliqué la norme d'extraction : ratio plante/solvant 10g pour 250ml[56]. Un tel procédé implique l'utilisation de solvants conventionnels comme les alcools (méthanol, éthanol), l'acétone, l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle, souvent mélangés avec différentes proportions d'eau [57]. Ici, nous avons extrait 10g

dans (80 : 20) (éthanol/eau) pendant 72h avec un renouvellement du solvant toutes les 24h ; l'échantillon a été stocké dans l'obscurité.

Dans l'étape suivante, le macérât obtenu après 72h a été centrifugé, filtré et évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif « figure IV. 5 ». La fraction solide obtenue a ensuite été séchée à l'étuve à 60°C pendant 72h jusqu'à évaporation de tous les solvants restant, puis stockée à 4°C comme indiqué sur « la figure IV. 6 ». L'extrait réel obtenu à la fin est présenté dans la figure IV. 7.

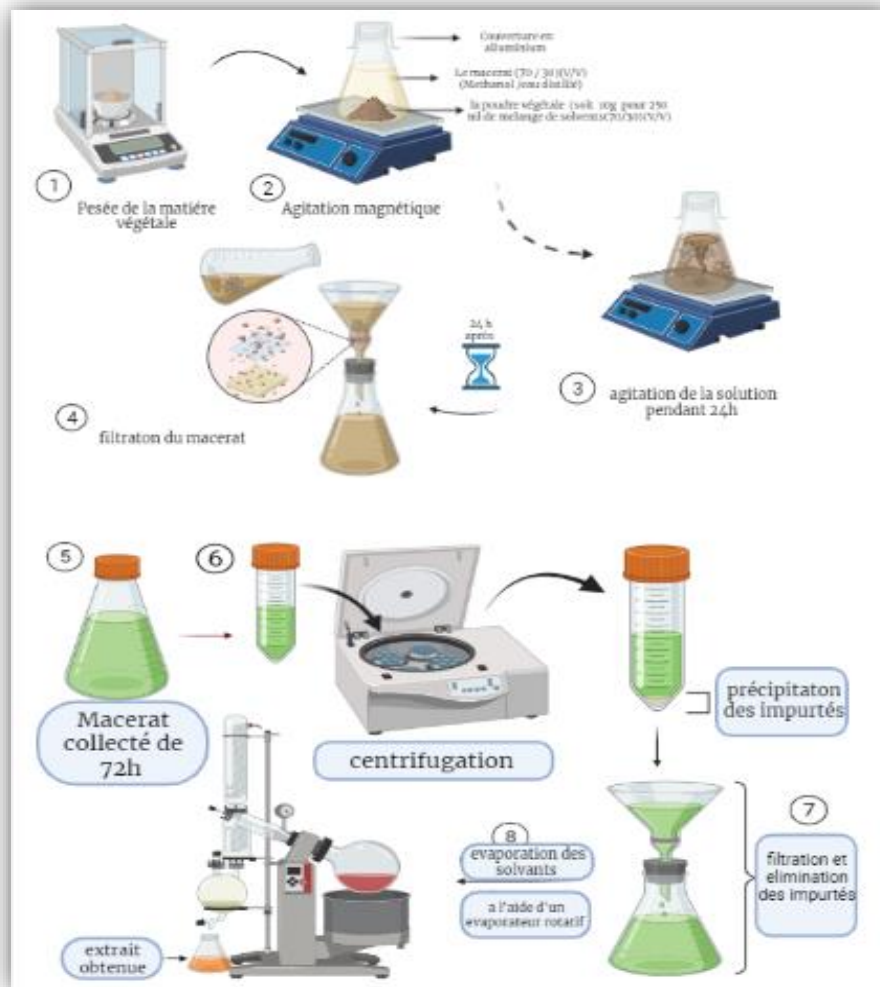


Figure IV.5 *Processus de la macération et extraction*



Figure IV. 6 *concentration et conservation de l'extrait*



Figure IV.7 *Extrait des Noyaux d'olives.*

IV.4.1. Confirmation de la présence des groupements de la lignine en extrait

Dans Notre travail Plusieurs techniques spectroscopiques ont été utilisées afin de confirmer la présence de ses groupements fonctionnels tels que la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR), la Résonance magnétique nucléaire (RMN) et la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

IV.4.1.1. Par Spectroscopie de Résonance magnétique nucléaire(RMN)

La spectroscopie RMN a énormément facilité les investigations sur les aspects structurels des polymères complexes de la lignine. Principalement en raison de sa haute résolution et de la grande dispersion des déplacements chimiques[58].

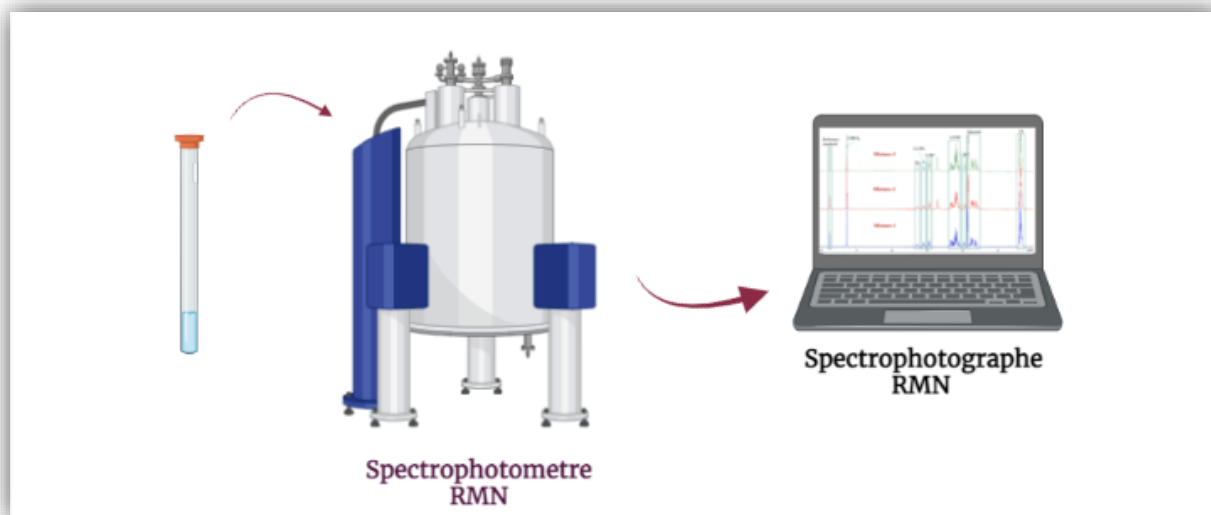


Figure IV.8 Équipement du spectromètre RMN

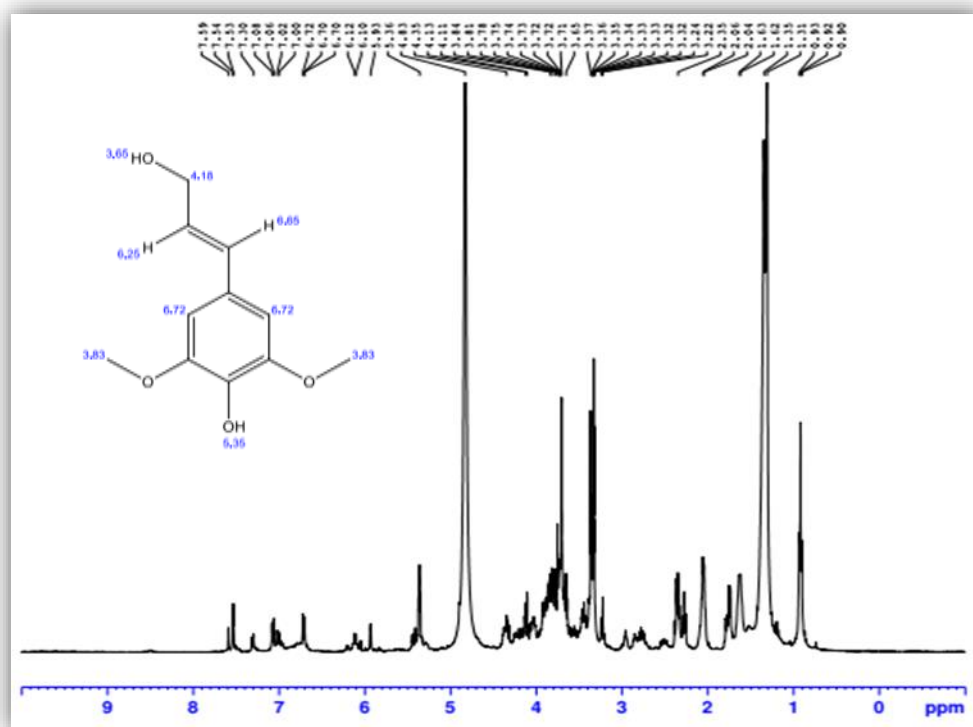


Figure IV.9 Spectre RMN ¹H enregistré pour l'extrait obtenue.

L'RMN du proton est la méthode couramment utilisée dans l'étude structurale de la lignine, en raison de la préparation simple des échantillons et de la vitesse de balayage rapide.

Presque toutes les études de composition de la lignine utilisent la RMN ¹H pour la détection de l'environnement chimique du proton. Dans les spectres, le signal observé autour de 7,5 ppm peut être attribué aux protons aromatiques des unités H et les deux autres décalages chimiques autour de 7,0 ppm et 6,5 ppm sont attribués aux protons aromatiques des unités G et S, respectivement[59–61].

Les signaux entre 0,8 et 1,3 sont liés aux protons des groupes aliphatiques. Les protons résiduels dans le DMSO-d₆ ont donné lieu à un fort pic de solvant à 2,5 ppm (avec des pics de carbone satellite à 2,28 et 2,73 ppm)[62].

Le spectre RMN ¹H de la lignine est illustré dans la figure IV. 9 ; les affectations des pics sont données dans le tableau IV. 4[63].

Tableau IV.4 Affectation des signaux dans le spectre RMN ¹H[63].

Déplacement chimique (δ /ppm)	Affectation
3.83	proton des groupes méthoxy
4.18	H dans plusieurs structures
5.35	Proton in non-cyclic benzyl aryl ethers
6.65	Proton dans les éthers non cycliques de benzyle et d'aryle
6.99	Le proton aromatique des unités guaiacyl présente un pic aigu à 6,9 à peu près la même intensité que le pic large à 6.94
7.56	Protons aromatiques situés en ortho des groupes carbonyles

IV.4.1.2. Par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

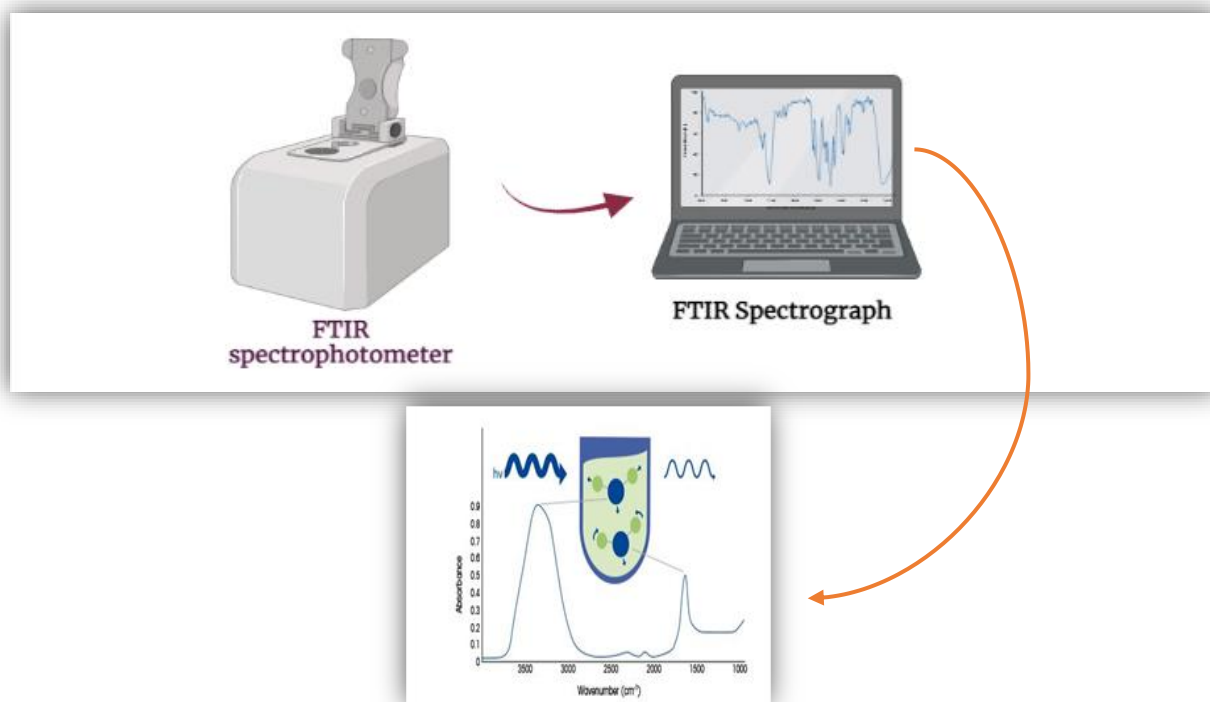


Figure IV.10 Spectrophotomètre Infra-rouge à transformer de Fourier.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse utilisée dans les laboratoires industriels et universitaires pour comprendre la structure des molécules individuelles et la composition des mélanges moléculaires. La spectroscopie FTIR utilise une énergie modulée dans l'infrarouge moyen pour interroger un échantillon. La lumière infrarouge est absorbée à des fréquences spécifiques directement liées aux énergies de liaison vibratoire entre atomes de la molécule. Lorsque l'énergie de liaison de la vibration et l'énergie de la lumière infrarouge moyenne sont équivalentes, la liaison peut absorber cette énergie. Les différentes liaisons d'une molécule vibrent à des énergies différentes et absorbent donc différentes longueurs d'onde du rayonnement infrarouge. La position (fréquence) et l'intensité de ces bandes d'absorption individuelles contribuent au spectre global, créant une empreinte digitale caractéristique de la molécule[64].

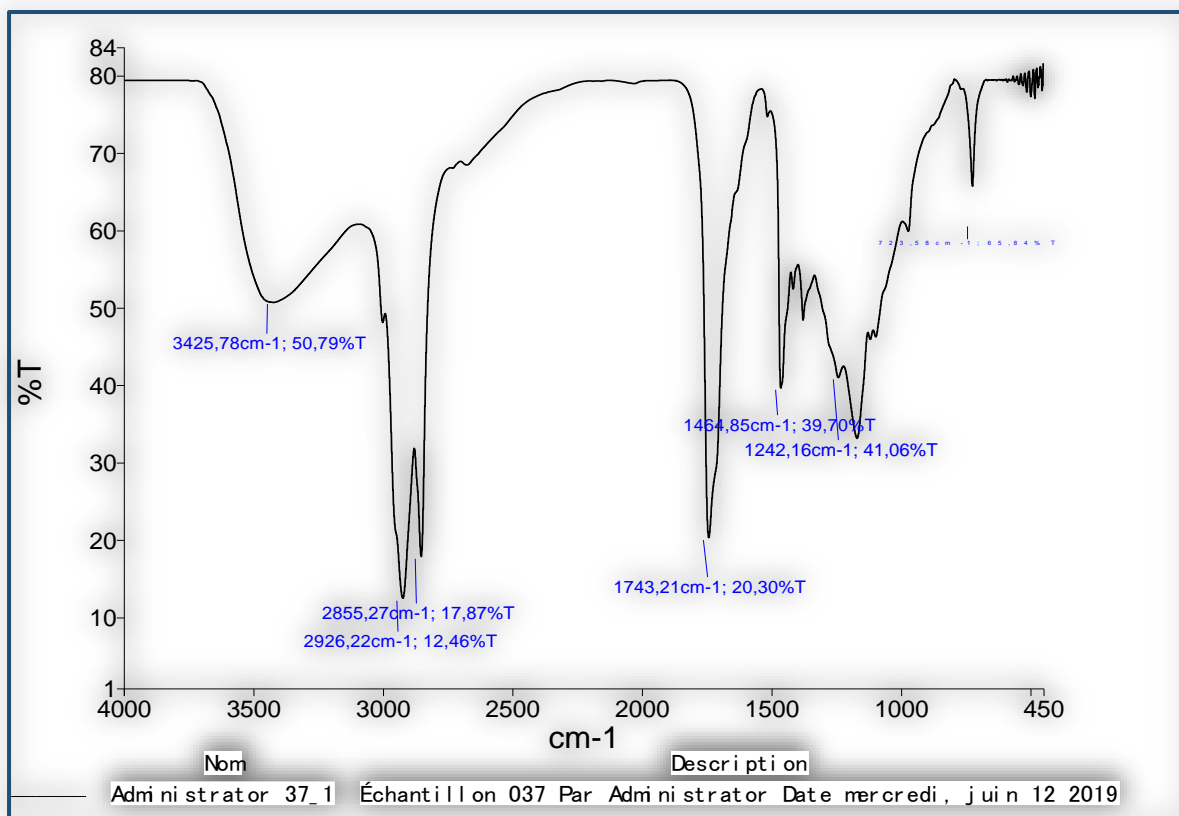


Figure IV. 11 Spectre FTIR de la lignine extraite des noyaux d'olive.

Tableau IV. 5 Les bandes FTIR observées dans la lignine Kraft [65]

O–H Stretching	3450 ~ 3400
C-H Stretching	2940 ~ 2820
C = O stretching non-conjuguer	1715 ~ 1710
C = O stretching conjuguer	1675 ~ 1660
Aromatic ring Vibration	1605 ~ 1600 1430 ~ 1425
Asymmetric C-H deformation	1470 ~ 1460
symmetric C-H deformation	1370 ~ 1365
Deformation syringyl units	1330 ~ 1325
Deformation guaiacyl units	1270 ~ 1275
C-H and C-O deformation	1085 ~ 1030

IV.4.1.3. Par Chromatographie en phase liquide haute performance(HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP), également connue sous le nom de chromatographie liquide à haute pression, est l'une des techniques de séparation chromatographique les plus populaires, modernes, puissantes et polyvalentes qui ont été couramment utilisées pour séparer les composants d'un mélange (par exemple, un extrait ou un produit à base de plantes), pour identifier chaque composant (ou du moins autant de composants que possible), pour quantifier les composants séparés et pour obtenir le profil chimique ou l'empreinte digitale d'un mélange brut [66].

Afin d'élucider les caractéristiques structurales de la lignine, une chromatographie liquide à haute performance a été réalisée à deux longueurs

d'onde 254nm et 280nm en utilisant l'instrument HPLC YL9100 assisté du mot doux YL-clarity.

Dans l'analyse HPLC, la phase mobile est composée d'eau et de méthanol, avec une petite quantité d'acide acétique, les méthodes HPLC ont été réalisées avec l'application du mode gradient. L'analyse HPLC de l'extrait de noyau d'olive est présentée dans la figure IV. 12.

Tableau IV. 6 Paramètres d'éluion en gradient pour l'analyse HPLC

Temps/min	Phase mobile A : eau / acid acetic 1%	phase mobile B : methanol HPLC – grade
0	95%	5%
55	5%	95%
60	95%	5%

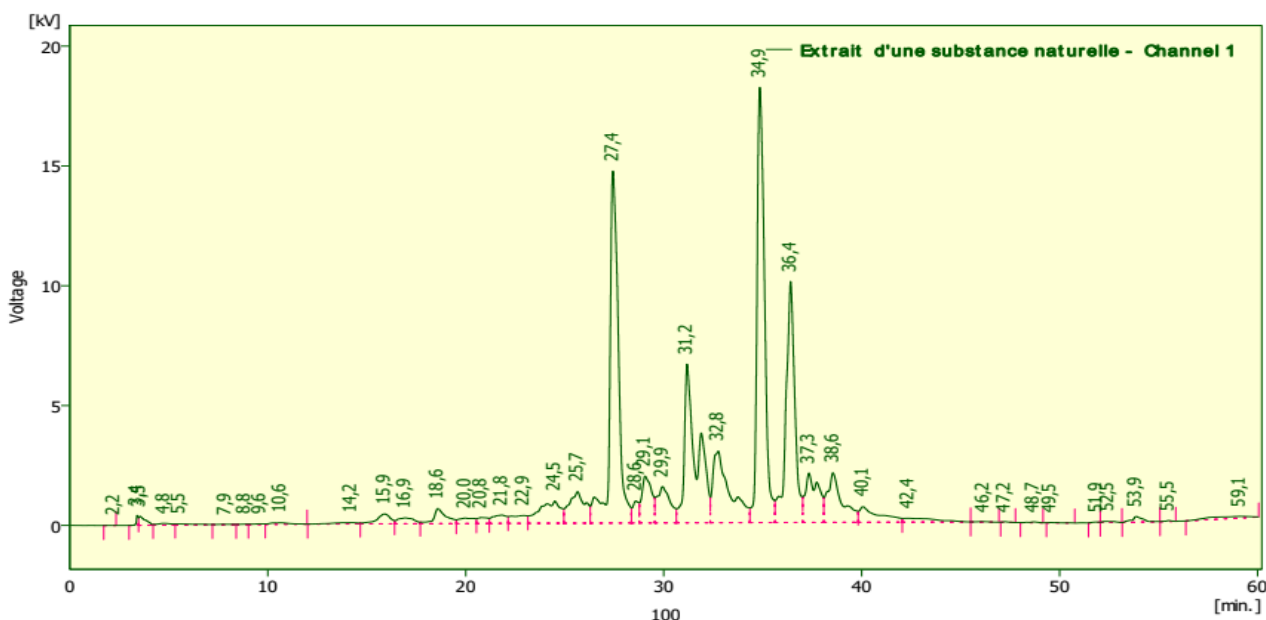


Figure IV.12 Analyse par HPLC de l'extrait de noyau d'olive.

L'analyse HPLC de l'extrait de noyau d'olive est présentée dans le tableau 5[67].

Tableau IV. 7 Résultats HPLC d'extrait de noyaux d'olives.

Composant	Temps de rétention
acide Syring	27.4
vanilline	31.2
No assignement	36.4
syringaldehyde	34.6

Certains des composés n'ont pas pu être identifiés vu l'absence de références.

IV.4.1.4. Interprétation des résultats obtenues par les différentes techniques spectroscopiques « FTIR » « RMN 1H » et « HPLC » :

En raison de la complexité de la lignine, la caractérisation par les techniques spectroscopiques nous a permis de tirer des informations sur les groupements fonctionnels caractéristiques présent.

Toutefois, D'après les résultats obtenus des analyses spectroscopiques ; « **FTIR** » (fig. IV.11 et tableau IV.5), « **RMN 1H** » (fig. IV.9 et tableau IV.4) et « **RMN ^{13}C** » (Annexe A) et « **HPLC** » (Fig. IV.12 et tableau IV.7) on a pu confirmer la présence des groupements fonctionnels de la lignine dans l'extrait des noyaux d'olives :

- ✓ Groupement –OH
- ✓ Groupement R-O-R
- ✓ Groupement –CH₃
- ✓ Cycle aromatique (Phényle)

Ses groupements fonctionnels sont impliqués dans les réactions de complexation avec l'ion étudié « Pb^{2+} » [68], [69].

IV.5. Élaboration de la membrane polymérique :

Dans cette étude, une électrode en platine a été utilisée comme transducteur ; la surface active est d'environ $0,5\text{ cm}^2$. L'électrode a été nettoyée dans de l'acétone pendant 10 min, suivie d'un rinçage complet à l'eau distillée ; l'électrode est ensuite séchée à l'air. 7 mg de lignine ont été dissous dans 2-3 ml de tétrahydrofurane (THF) puis mélangés avec du chlorure de polyvinyle (polymère), du dioctylphtalate (plastifiant) dans le rapport, respectivement, 63:30 (P/P) ; 5 μl (volume optimal) de membrane ont été déposés sur l'électrode de platine en utilisant une micro-seringue de 100 μl puis en laissant sécher l'électrode de platine modifiée dans des conditions ambiantes pendant 30 min comme le montre la figure IV. 13.

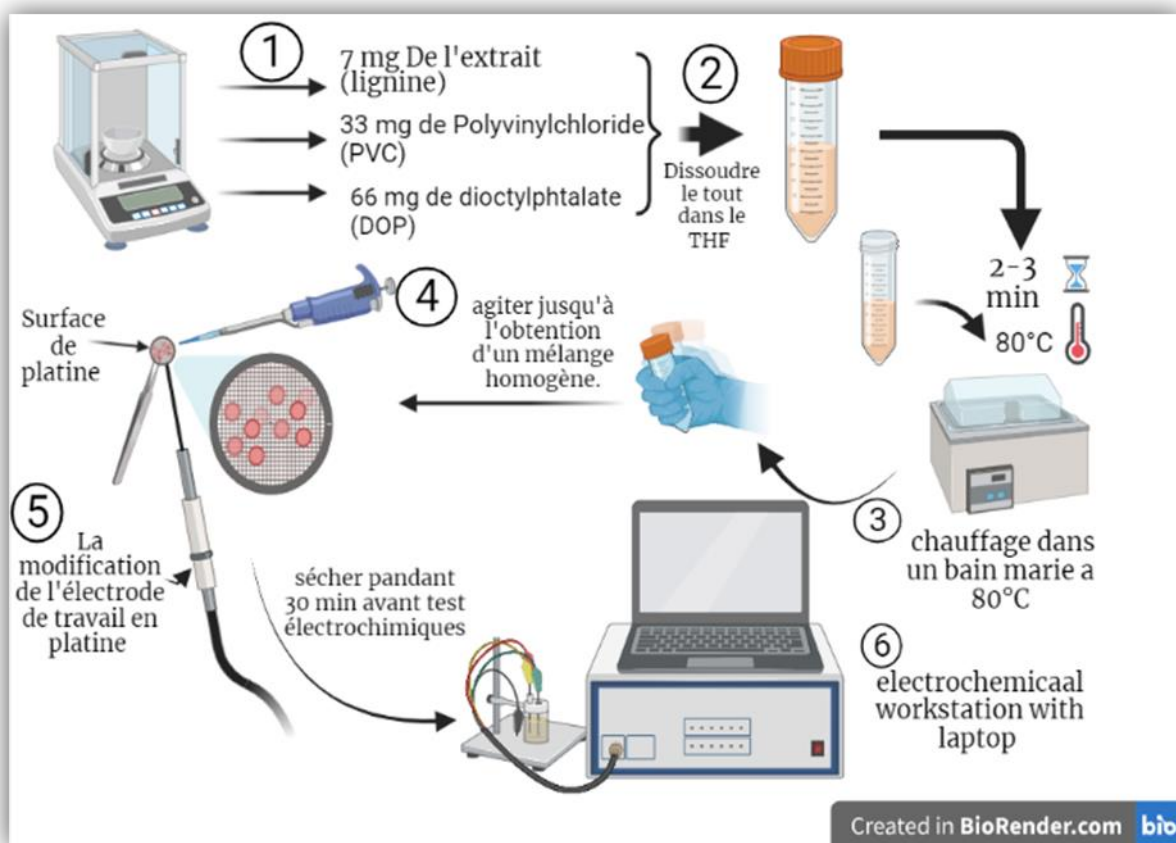


Figure IV.13 Etapes d'élaboration de la membrane polymérique.

IV.6. Caractérisation de la détection des ions Pb^{2+} par l'électrode au Platine Modifié à base d'extrait d'olive comme ionophore :

IV.6.1. Optimisation du potentiel

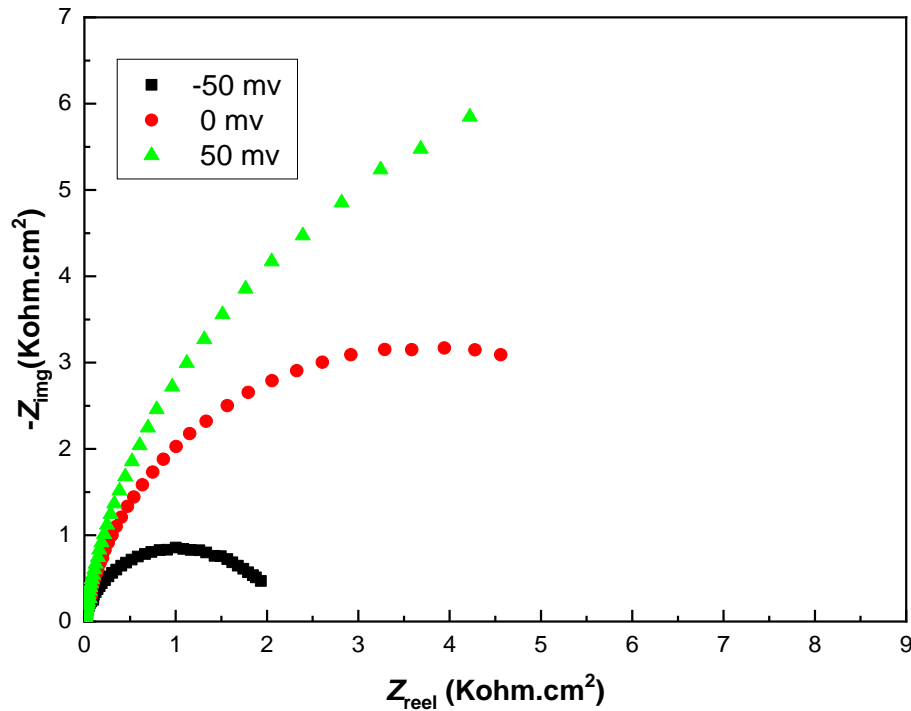


Figure IV.14 Optimization de potentiel : -50 mV, 0 mV, $+50$ mV

Les mesures d'impédance ont été effectuées dans la gamme de fréquences 100 kHz à 100 mHz avec une tension de modulation de 10 mV. La polarisation du potentiel utilisée pour ces mesures a été optimisée, la Figure IV. 14 illustre les spectres de Nyquist Z sous différentes polarisations 0 mV, -50 mV, $+50$ mV vs Ag/AgCl, et la réduction du diamètre du demi-cercle a été observée à un faible potentiel -50 mV suivi d'une diminution de l'impédance Warburg.

IV.6.2. Spectre Nyquist Z platine nu, électrode modifiée

Le tracé de Nyquist Z obtenu pour les électrodes de platine nu et de l'électrode modifiée par la membrane PVC-lignine sont montrés dans la Figure IV. 15. Le diamètre du demi-cercle diminue Figure IV. 15 (b) avec l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{ct}), ce qui confirme le ralentissement du transfert d'électrons vers l'électrode modifiée par la membrane polymérique. Les données de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été ajustées à l'aide du circuit équivalent standard de Randles; capacité en parallèle avec résistance de transfert de charge Figure IV. 15(c).

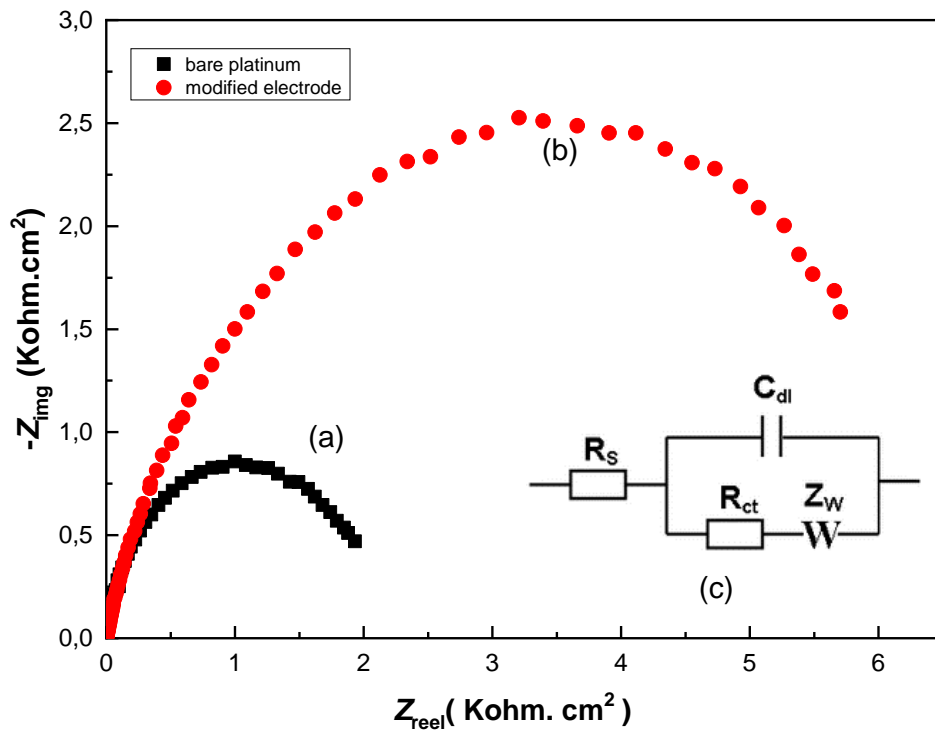


Figure IV.15 Z de Nyquist : (a) Platine nu. (b) Electrode modifiée. (c) Circuit équivalent de Randles.

IV.6.3. Caractérisation par voltammétrie cyclique :

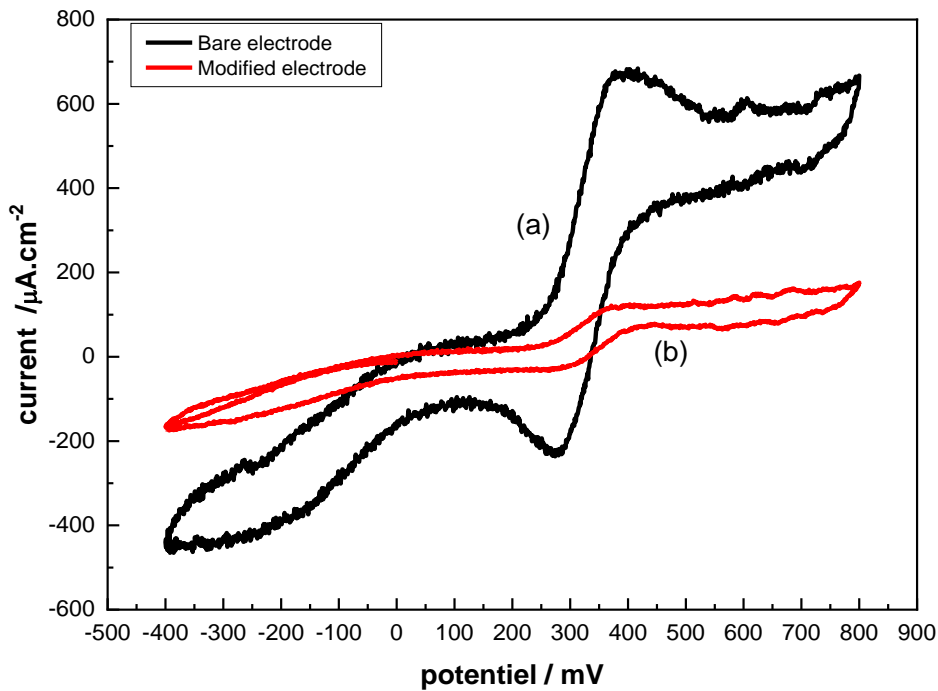


Figure IV.16 Voltammogrammes cycliques $10^{-3}M [Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ dans $1 M KNO_3$, (a) Electrode nue, (b) Electrode modifiée

Les voltammogrammes cycliques du platine nu et de l'électrode modifiée sont présentés à la figure IV. 16 Les mesures ont été effectuées dans du $1 M KNO_3$ avec le médiateur redox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ dans une gamme de potentiel de -0.4 à $0.8 V$ avec une vitesse de balayage de $100 mV /s$. nous pouvons voir deux pics apparaître à $0,278 V$ et $0,393 V$, respectivement, les caractéristiques cathodiques (E_{pc}) et anodiques (E_{pa}) d'oxydo-réduction du couple redox $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ sur l'électrode de platine nue Figure IV. 16(a). L'électrode modifiée présente une diminution nette du pic qui identifie un processus non faradique.

IV.6.4. Détermination du taux de recouvrement de l'électrode modifiée

La détermination de la couverture fournit des informations sur la morphologie de la surface et la porosité de la couche de détection (dépôt) déposée sur l'électrode [70,71]. Les mesures d'impédance ont été déterminées sur une électrode de platine nu et sur l'électrode fonctionnalisée dans les mêmes conditions expérimentales décrites ci-dessus. L'impédance réelle Z a été tracée comme une fonction de la racine carrée inverse de pulsation de l'excitation sinusoïdale ($\omega^{-0,5}$) Figure IV. 17. La SIE a été utilisé pour déterminer la couverture de surface du film récepteur en utilisant l'équation (IV.1) [70,72] :

$$\theta = 1 - \frac{R_{tc}(Bare_{electrode})}{R_{tc}(Functionalized_{electrode})} \quad (V.1)$$

Par extrapolation en zone linéaire aux hautes fréquences, la résistance du circuit de Randle a été déterminée :

La résistance de transfert de charge et la résistance de la solution électrolytique [73]. Pour l'électrode de platine fonctionnalisée, la couverture a été déterminée comme étant de 69% ; cependant, nous pouvons Toutefois, conclure que la membrane PVC-lignine est plus ou moins compacte et présente quelques pores, ce qui est dû à la méthode de dépôt (manuel) de la membrane polymérique.

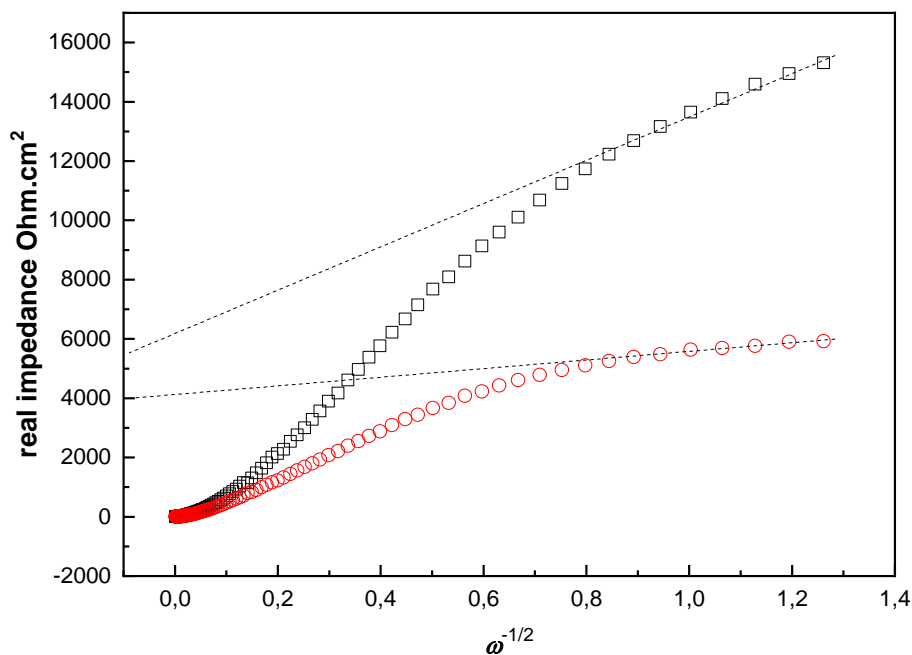


Figure IV.17 Détermination du taux de recouvrement d'électrode en platine fonctionnalisée.

IV.6.5. Détection des ions Pb^{2+} par spectroscopie d'impédance électrochimique

✓ Sensibilité

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été appliquée pour étudier la réponse du capteur électrochimique à l'ion Pb^{2+} . La figure IV. 18 montre le graphique de Nyquist pour différentes concentrations de l'ion Pb^{2+} (10^{-9} - 10^{-4} M), et les conditions expérimentales ont été réalisées dans la gamme de fréquences de 100 mHz-100 kHz en utilisant une tension de modulation de 10 mV, un potentiel - 50 mV par rapport à l'électrode de référence. Dans la région des basses fréquences, les valeurs de R_{tc} ont été obtenues par l'interception de la régression circulaire avec l'axe réel sur le diagramme de Nyquist.

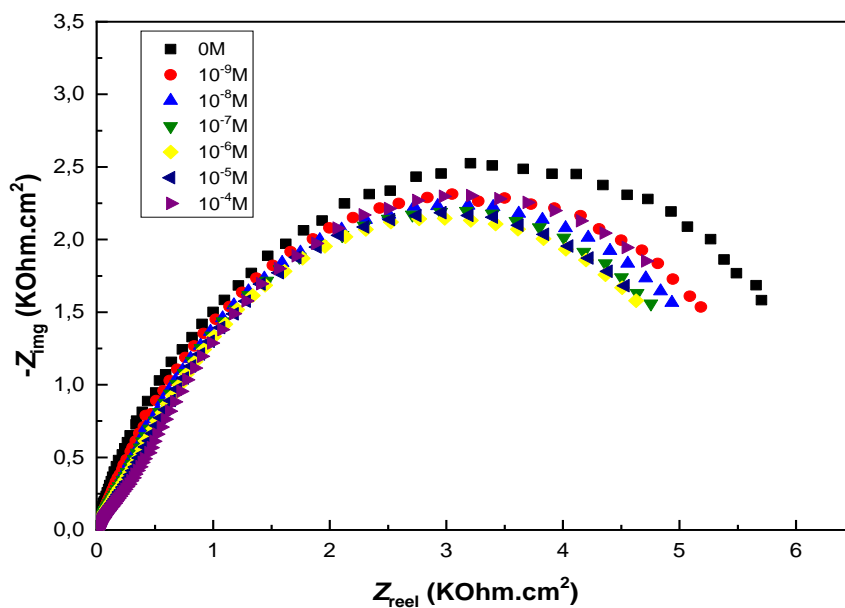


Figure IV.18 Tracés de Nyquist dans 1 M KNO_3 , à -0.5 V pour la détection de différentes concentrations de Pb^{2+} .

✓ Limite de détection

Nous notons que R_{tc} diminue avec l'augmentation de la concentration de Pb^{2+} . Comme la pente de la courbe de régression linéaire est une mesure directe de la sensibilité [74], nous avons représenté la courbe d'étalonnage $|\log Z - Z_0|$ vs $-\log [Pb^{2+}]$ à une fréquence d'excitation fixe (1 Hz), Figure IV. 19.

La limite de détection a été déduite par extrapolation avec l'axe des abscisses à $10^{-9.5}$ M.

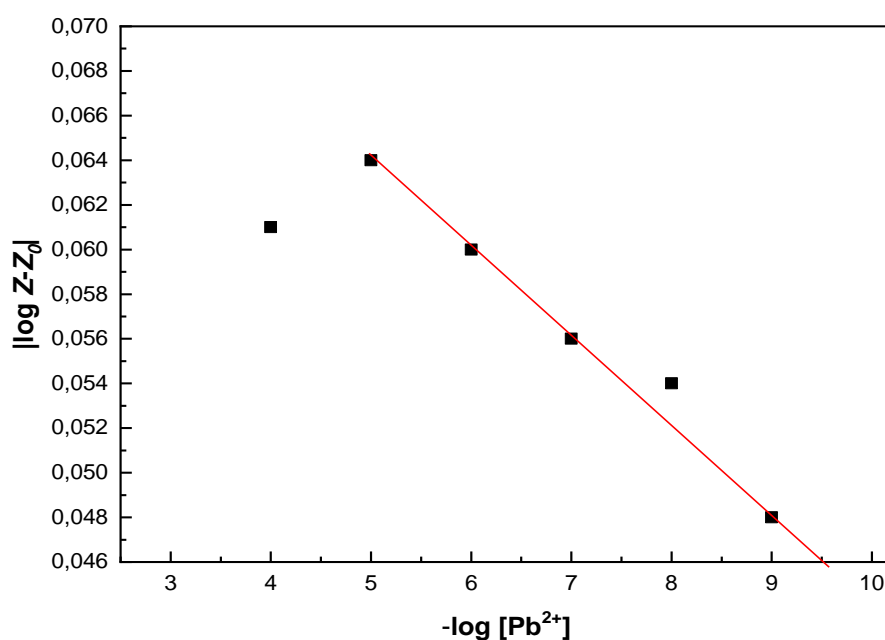


Figure IV.19 Tracés de $|\log Z - Z_0|$ en fonction de $\log [Pb^{2+}]$ de 10^{-9} à 10^{-4} M.

La réponse est presque linéaire ($R^2=0,97$).

Le tableau 8 présente les publications récentes sur la détection du Pb^{2+} , la comparaison montre une faible limite de détection obtenue avec notre électrode fonctionnalisée avec la membrane de lignine.

Tableau IV. 8. Comparaison avec les travaux rapportés sur la détection du Pb^{2+}

Metal ion	Functions grafted by Diazonium salt	Functionalized materials	limit of detection ($\mu\text{g/l}$)	Ref
Pb^{2+}	Carboxylique	Carbone (SPE)	0.25	[53], [75], [76]
//	Carboxylique	Carbone (GCE) Or	0.52	[77]
Pb^{2+}	SWCNTs/Biomass)	carbon electrode surfaces	10^{-8} M	[78]

Conclusion :

- ✓ L'utilisation de la lignine extraite du noyau d'olive comme ionophore naturel pour la fonctionnalisation d'électrodes de platine a été étudiée. Les groupements fonctionnels de lignine ont été caractérisée par spectroscopie FT-IR, RMN ¹H et HPLC.
- ✓ La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été utilisée pour étudier la réponse du capteur.
- ✓ Le taux de Sensibilité pour Pb²⁺ était d'une limite de détection d'environ 10^{-9.5} M.
- ✓ La gamme dynamique linéaire du capteur varie entre 10⁻⁹ et 10⁻⁵ M.

Références :

- [1] Etude et mise au point de nouvelles électrodes sélectives aux ions par couplage des techniques électrochimiques et gravimétriques. - Archive ouverte HAL <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01376716/> (accessed Aug 31, 2021).
- [2] Nikolsky, B.P. Theory of the Glass Electrode 1. *Acta Phys-Chim URSS*, **1937**, 7, 597–610.
- [3] Caiut, J.M.A.; Nakagaki, S.; Friedermann, G.R.; Drechsel, S.M.; Zarbin, A.J.G. Nickel(II) and Manganese(III) Tetraazaannulenes Complexes Encapsulated in Porous Vycor Glass (PVG): Investigation of Catalytic Activity. *J. Mol. Catal. Chem.*, **2004**, 222, 213–222.
- [4] Norouzi, P.; Ganjali, M.R.; Faridbod, F.; Shahtaheri, S.J.; Zamani, H.A. Electrochemical Anion Sensor for Monohydrogen Phosphate Based on Nano-Composite Carbon Paste. *Int J Electrochem Sci*, **2012**, 7, 2633–2642.
- [5] Kong Thoo Lin, P.; Araujo, A.N.; Montenegro, M.C.B.S.M.; Pérez-Olmos, R. New PVC Nitrate-Selective Electrode: Application to Vegetables and Mineral Waters. *J. Agric. Food Chem.*, **2005**, 53, 211–215.
- [6] Watts, A.S.; Gavalas, V.G.; Cammers, A.; Andrada, P.S.; Alajarín, M.; Bachas, L.G. Nitrate-Selective Electrode Based on a Cyclic Bis-Thiourea Ionophore. *Sens. Actuators B Chem.*, **2007**, 121, 200–207.
- [7] A nitrate-selective electrode based on a tris(2-aminoethyl)amine triamide derivative receptor - ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003267004010463> (accessed Sep 9, 2021).
- [8] The use of one-shot sensors with a dedicated portable electronic radiometer for nitrate measurements in aqueous solutions - IOPscience <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/19/9/095204/meta> (accessed Sep 11, 2021).
- [9] Ardakani, M.M.; Dastanpour, A.; Salavati-Niasari, M. A Highly Selective Nitrate Electrode Based on a Tetramethyl Cyclotetra-Decanato-Nickel(II) Complex. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 568, 1–6.
- [10] Solid-contact polymeric membrane electrodes with detection limits in the subnanomolar range - ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003267004008463> (accessed Sep 11, 2021).
- [11] Zou, X.U.; Cheong, J.H.; Taitt, B.J.; Bühlmann, P. Solid Contact Ion-Selective Electrodes with a Well-Controlled Co(II)/Co(III) Redox Buffer Layer. *Anal. Chem.*, **2013**, 85, 9350–9355.
- [12] All-Solid-State Ion Selective and All-Solid-State Reference Electrodes - Michalska - 2012 - Electroanalysis - Wiley Online Library <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/elan.201200059> (accessed Sep 11, 2021).
- [13] Usefulness of F(dm/dQ) Function for Elucidating the Ions Role in PB Films - IOPscience <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2728038/meta> (accessed Aug 31, 2021).
- [14] Weidlich, C.; Mangold, K.-M.; Jüttner, K. Conducting Polymers as Ion-Exchangers for Water Purification. *Electrochimica Acta*, **2001**, 47, 741–745.
- [15] Plasticized poly(vinyl chloride) properties and characteristics of valinomycin electrodes. 1. High-frequency resistances and dielectric properties | Analytical Chemistry <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00126a034> (accessed Aug 31, 2021).
- [16] The potassium ion-selective electrodes with PVC matrix - ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022072874803232> (accessed Sep 1, 2021).
- [17] Hassan, S.S.M.; Mahmoud, W.H.; Othman, A.H.M. A Novel Potassium Ion Membrane Sensor Based on Rifamycin Neutral Ionophore. *Talanta*, **1997**, 44, 1087–1094.
- [18] Polyindole modified potassium ion-sensor using dibenzo-18-crown-6 mediated PVC matrix membrane - ScienceDirect

- <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400597003328> (accessed Sep 1, 2021).
- [19] Lead ion-selective membrane electrode based on 1,10-dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6 - ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003267000008187> (accessed Sep 1, 2021).
- [20] Cadmium ion-selective electrode based on tetrathia-12-crown-4 - ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914000006020> (accessed Sep 1, 2021).
- [21] A new PVC-based 1,10-dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6 selective electrode for detecting nickel(II)ion - ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400599004736> (accessed Sep 1, 2021).
- [22] Gupta, V.K.; Kumar, P. Cadmium(II)-Selective Sensors Based on Dibenzo-24-Crown-8 in PVC Matrix. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, *389*, 205–212.
- [23] Su, C.-C.; Chang, M.-C.; Liu, L.K. New Ag⁺ and Pb²⁺-Selective Electrodes with Lariat Crown Ethers as Ionophores. *Anal. Chim. Acta*, **2001**, *432*, 261–267.
- [24] Potentiometric Polymeric Membrane Electrodes for Measurement of Environmental Samples at Trace Levels: New Requirements for Selectivities and Measuring Protocols, and Comparison with ICPMS | Analytical Chemistry <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac001034s> (accessed Sep 1, 2021).
- [25] Mousavi, M.F.; Barzegar, M.B.; Sahari, S. A PVC-Based Capric Acid Membrane Potentiometric Sensor for Lead(II) Ions. *Sens. Actuators B Chem.*, **2001**, *73*, 199–204.
- [26] Kumar, K.V.; Pillai, M.S.N.; Thusnavis, G.R. Seed Extract of Psidium Guajava as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2011**, *27*, 1143–1149.
- [27] Delmarre, D.; Méallet, R.; Bied-Charreton, C.; Pansu, R.B. Heavy Metal Ions Detection in Solution, in Sol–Gel and with Grafted Porphyrin Monolayers. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **1999**, *124*, 23–28.
- [28] Caron, W.-O. Développement d'un senseur électrochimique pour le dosage des nitrates en laboratoire et en pépinière forestière. **2016**.
- [29] Mikhelson, K.N. Introductory Issues. In *Ion-Selective Electrodes*; Mikhelson, K.N., Ed.; Lecture Notes in Chemistry; Springer: Berlin, Heidelberg, **2013**; pp. 1–10.
- [30] Bühlmann, P.; Pretsch, E.; Bakker, E. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 1593–1688.
- [31] Bakker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E. Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics. *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 3083–3132.
- [32] Larousse, É. Définitions : lignine - Dictionnaire de français Larousse <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/lignine/47116> (accessed Apr 7, 2022).
- [33] Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions - ScienceDirect <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369703X0800363X> (accessed Apr 7, 2022).
- [34] EXTRACTION, DEPOLYMERISATION ET VALORISATION DE LA LIGNINE KRAFT DE LA LIQUEUR NOIRE - Recherche Google <https://www.google.com/search?sxsrf=APq-WBsonFd5qEwSHaoz9EhZlWlhvHIGSQ:1649631085973&q=EXTRACTION,+DEPOLYMERISATION+ET+VALORISATION+DE+LA+LIGNINE+KRAFT+DE+LA+LIQUEUR+NOIRE&nfpr=1&sa=X&ved=2ahUKEwjo8o7Xyor3AhXxpOHhc-KD-UQvgUoAXoECAEQNw&biw=1242&bih=545&dpr=1.1> (accessed Apr 11, 2022).
- [35] Mario, F., Philipp S., Wollboldt, R. P., Hedda, K. W., Herbert, S. (2008). «A new and facile method for isolation of lignin from wood based on complete wood dissolution». *Holzforschung*, *62*(1), 15-23. - Recherche Google <https://www.google.com/search?q=Mario%2C+F.%2C+Philipp+S.%2C+Wollboldt%2C+R.+P.%2>

- [63] LUNDQUIST, K.; PATERSON, A.; RAMSEY, L. NMR Studies of Lignins. VI: Interpretation of the ¹H NMR Spectrum of Acetylated Spruce Lignin in a Deuterioacetone Solution. *NMR Stud. Lignins VI Interpret. 1H NMR Spectr. Acetylated Spruce Lignin Deuterioacetone Solut.*, **1983**, *37*, 734–736.
- [64] *Analyse chimique*; **2022**.
- [65] Structure and Physicochemical Properties. In *Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials*; John Wiley & Sons, Ltd, **2015**; pp. 9–48.
- [66] Sarker, S.D.; Nahar, L. Chapter 19 - Applications of High Performance Liquid Chromatography in the Analysis of Herbal Products. In *Evidence-Based Validation of Herbal Medicine*; Mukherjee, P.K., Ed.; Elsevier: Boston, **2015**; pp. 405–425.
- [67] Fernández-Bolaños, J.; Felizón, B.; Brenes, M.; Guillén, R.; Heredia, A. Hydroxytyrosol and Tyrosol as the Main Compounds Found in the Phenolic Fraction of Steam-Exploded Olive Stones. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1998**, *75*, 1643–1649.
- [68] EXTRACTION, POLYMÉRISATION ET VALORISATION DE LA LIGNINE KRAFT DE LA LIQUEUR NOIRE - Recherche Google <https://www.google.com/search?sxsrf=APq-WBtIVK-sh9Eta1yCbCZkg8IY4d1S-w:1650672540704&q=EXTRACTION,+POLYM%C3%89RISATION+ET+VALORISATION+DE+LA+LIGNINE+KRAFT+DE+LA+LIQUEUR+NOIRE&spell=1&sa=X&ved=2ahUKewiohrez8qj3AhXvhp0HHcSRD1EQBSgAegQIARA2&biw=1242&bih=545&dpr=1.1> (accessed Apr 23, 2022).
- [69] Guo, X.; Zhang, S.; Shan, X. Adsorption of Metal Ions on Lignin. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *151*, 134–142.
- [70] Novel Sensitive Impedimetric Microsensor for Phosphate Detection Based on a Novel Copper Phthalocyanine Derivative: Analytical Letters: Vol 51, No 3 <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00032719.2017.1322096> (accessed Mar 9, 2022).
- [71] Simultaneous voltammetric detection of 5-hydroxyindole-3-acetic acid and 5-hydroxytryptamine using a glassy carbon electrode modified with conducting polymer and platinised carbon nanofibers | SpringerLink <https://link.springer.com/article/10.1007/s00604-018-2949-5> (accessed Mar 9, 2022).
- [72] Use of polarography and pulse-polarography in the determination of the kinetic parameters of totally irreversible electroreductions | Analytical Chemistry <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60257a024> (accessed Mar 9, 2022).
- [73] Materials Science and Engineering: B - Journal - Elsevier <https://www.journals.elsevier.com/materials-science-and-engineering-b> (accessed Mar 9, 2022).
- [74] Imparting sensitivity and selectivity to a gold nanoparticle chemiresistor through thiol monolayer functionalization for sensing acetone - RSC Advances (RSC Publishing) <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c8ra06137h> (accessed Mar 9, 2022).
- [75] S. Bouden, A. Chaussé, S. Dorbes, O. El Tall, N. Bellakhal, M. Dachraoui, U.I.C. Vautrin, *Talanta*, **106**, 414 (2013) - Recherche Google [https://www.google.com/search?q=S.+Bouden%2C+A.+Chauss%C3%A9%2C+S.+Dorbes%2C+O.+El+Tall%2C+N.+Bellakhal%2C+M.+Dachraoui%2C+U.I.C.+Vautrin%2C+Talanta.+106%2C+414+\(2013\)&oq=S.+Bouden%2C+A.+Chauss%C3%A9%2C+S.+Dorbes%2C+O.+El+Tall%2C+N.+Bellakhal%2C+M.+Dachraoui%2C+U.I.C.+Vautrin%2C+Talanta.+106%2C+414+\(2013\)&aqs=chrome..69i57.2108j0j15&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com/search?q=S.+Bouden%2C+A.+Chauss%C3%A9%2C+S.+Dorbes%2C+O.+El+Tall%2C+N.+Bellakhal%2C+M.+Dachraoui%2C+U.I.C.+Vautrin%2C+Talanta.+106%2C+414+(2013)&oq=S.+Bouden%2C+A.+Chauss%C3%A9%2C+S.+Dorbes%2C+O.+El+Tall%2C+N.+Bellakhal%2C+M.+Dachraoui%2C+U.I.C.+Vautrin%2C+Talanta.+106%2C+414+(2013)&aqs=chrome..69i57.2108j0j15&sourceid=chrome&ie=UTF-8) (accessed May 4, 2022).
- [76] S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chaussé, C. Ul, Vautrin, , *Electrochem. Commun.* **41**, 68 (2014) - Recherche Google [https://www.google.com/search?q=S.+Bouden%2C+N.+Bellakhal%2C+A.+Chauss%C3%A9%2C+C.+Ul%2C+Vautrin%2C+%2C+Electrochem.+Commun.+41%2C+68+\(2014\)&oq=S.+Bouden%2C+N.+Bellakhal%2C+A.+Chauss%C3%A9%2C+C.+Ul%2C+Vautrin%2C+%2C+Electrochem.+Commun.+41%2C+68+\(2014\)&aqs=chrome..69i57.1028j0j15&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com/search?q=S.+Bouden%2C+N.+Bellakhal%2C+A.+Chauss%C3%A9%2C+C.+Ul%2C+Vautrin%2C+%2C+Electrochem.+Commun.+41%2C+68+(2014)&oq=S.+Bouden%2C+N.+Bellakhal%2C+A.+Chauss%C3%A9%2C+C.+Ul%2C+Vautrin%2C+%2C+Electrochem.+Commun.+41%2C+68+(2014)&aqs=chrome..69i57.1028j0j15&sourceid=chrome&ie=UTF-8) (accessed May 4, 2022).

Chapitre V

« La science consiste à passer d'un élément à un autre »

-Aristote-

V. 1. Introduction

Dans le présent travail nous avons utilisé trois techniques expérimentales (la technique gravimétrique, les impédances électrochimiques et la technique potentiostatique) afin d'étudier l'efficacité inhibitrice de l'extrait dichlorométhane de la plante *Lamium flexuosum*.

L'utilisation de ces deux dernières nécessite la préparation des échantillons en acier, la solution électrolytique (1 M HCl) ainsi que des solutions inhibitrices (contenant différentes concentration de l'extrait).

V. 2. Matériau et électrolyte

V. 2. 1. Matériau

Le matériau sujet de notre étude est un acier au carbone de bonne résistance mécanique, dénommé A 516 Gr-70, largement employé dans de nombreux secteurs industriels tels que l'industrie chimique, pétrochimique et pétrolière pour la fabrication des réservoirs de grandes dimensions destinée au stockage des hydrocarbures dont la composition standard est détaillée dans le tableau IV. 1[1].

Tableau. IV. 1. Composition chimique standard de l'acier A 516 Gr 70.

Éléments	Mg	Si	S	P	C	Fe
% massique	1.20	0,25	0.035	0.035	0,28	balance

V. 2. 2. Matériau végétale

La préparation de l'extrait testé a été réalisée selon le protocole opératoire décrit dans la littérature [17-19].

Après séchage, le matériel végétal a été broyé et mis en macération dans du méthanol (70%) pendant 24 h à température ambiante. La solution hydro-alcoolique a été évaporée sous vide, puis, le résidu a été dissous dans de l'eau bouillante et conservé pendant une nuit. Après filtration, la solution a été soumise à une extraction liquide-liquide à l'aide de CH_2Cl_2 , pour donner après élimination du solvant l'extrait dichlorométhane de la plante *lamium flexuosum* « EDLF ».

V. 2.2. Electrolyte

L'électrolyte est une solution d'acide chlorhydrique une fois molaire, obtenue par dilution, de l'acide commercialisé (AR) grade 37% (MERCK).

Les essais ont été effectués dans la solution **1M HCl**, sans agitation et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait : Dichlorométhane de la plante *Lamium flexuosum Ten.*

V.3. Optimisation du temps d'immersion des essais de corrosion

Afin d'avoir une idée sur le temps adéquat d'immersion de l'acier sujet d'étude (A 516 Gr-70) on a effectué l'expérience suivante :

Plusieurs échantillons ont été totalement immergé dans une solution 1M HCl aéré, pour différentes périodes d'immersion allant de 3h jusqu'au 20h 30min et pour chaque échantillon la vitesse de corrosion le taux de recouvrement ainsi que l'efficacité inhibitrice ont été calculée par les équations suivante :

$$\text{➤ } V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \dots\dots\dots (V. 1)$$

➤ θ Est le taux de recouvrement de la surface par EDLF, il est défini par la relation suivante :

$$\text{➤ } \theta = \left(\frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \right) \dots\dots\dots (V. 2)$$

$$\text{➤ } EI \% = \left(\frac{V_{corr}^{\circ} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^{\circ}} \right) * 100 \dots\dots\dots (V. 3)$$

D'où :

V_{corr}° et V_{corr}^{inh} est les vitesses de corrosion sans et en présence de l'extrait

Δm : Est la perte en masse en mg

S : est la surface des échantillons en cm^2

t : est le temps d'immersion des échantillons dans la solution en heurs.

C : est la concentration de l'EDLF dans la solution en $mg. L^{-1}$.

$EI \%$: est l'efficacité inhibitrice.

La figure. IV. 1. montre l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier A516 Gr-70 dans la solution 1MHCl, en fonction du temps d'immersion. On constate que la vitesse de corrosion devient maximale après une durée d'immersion de quatre heures, qui atteint une valeur de l'ordre de $0.5 \text{ mg/cm}^2.h$, d'où le temps d'immersion opté pour les essais gravimétriques été de l'ordre de quatre heures.

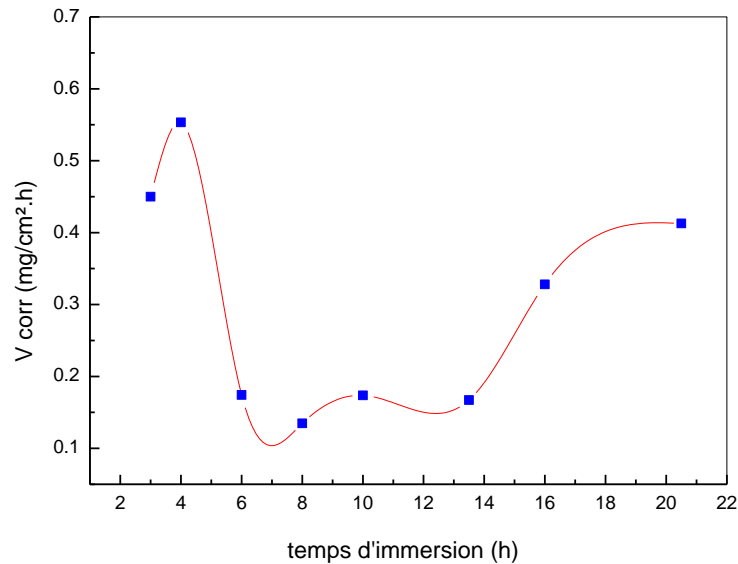


Figure. V. 1. Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps

V.4. Caractérisation de l'action inhibitrice de l'extrait dichlorométhane de la plante *Lamium flexuosum*

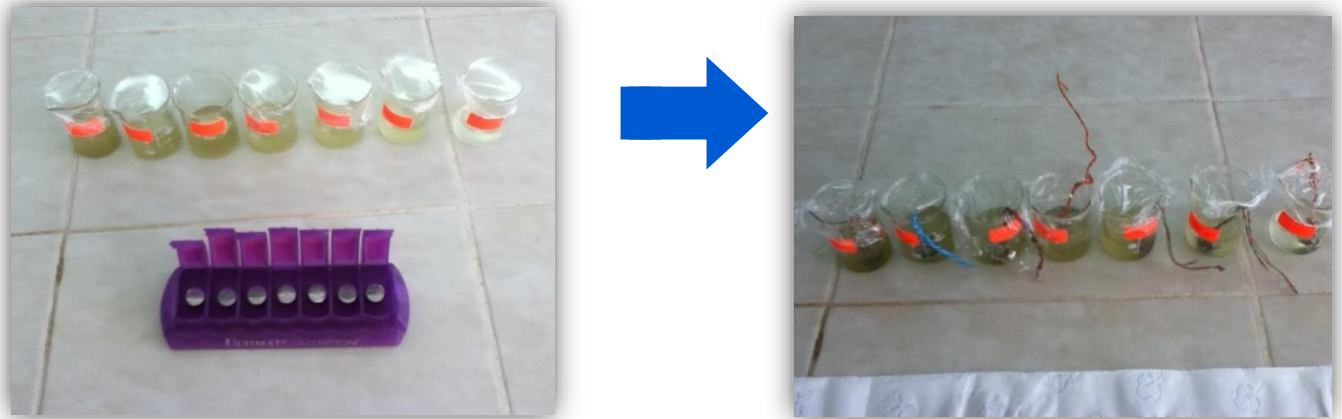
V.4.1. Méthode gravimétrique

Cette méthode présente l'avantage d'avoir une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important.

Avant chaque essai, les échantillons sont soumis à un polissage avec du papier abrasif de différentes granulométries : 200, 400, 800, 1000, 1200, 1500 et 2000 afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, ces derniers ont été lavés avec l'Acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, les échantillons sont pesés.

Les échantillons d'acier A 516 GR-70 sont totalement immergés dans la solution 1 M HCl sans et avec l'ajout de l'extrait dichlorométhane de la plante *Lamium flexuosum* (**EDLF**). Après quatre (04) heures d'immersion à différentes températures, la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de l'**EDLF** ont été calculés pour des températures d'essai allant de 20 à 50 °C, donc on a testé à la fois l'effet de la concentration de l'extrait et l'effet de la température. La vitesse de corrosion a été calculée à partir de la perte en masse pour une surface

donnée de l'échantillon pendant la durée déterminée et exprimée en $(\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$ selon l'équation décrite ci-dessus (V.1). Les valeurs calculées de la vitesse de corrosion et du taux de recouvrement sont regroupé dans le tableau. V. 2. Tous ces essais ont été réalisés suivant la norme ASTM G1-03[2].



Après 4h



Figure. V. 2. Les différentes étapes suivies lors des essais gravimétriques.

Le tableau. V. 2. Influence de la concentration d'EDLF sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (20–50) °C

Température

C (ppm)	20 °C			30 °C			40 °C			50 °C		
	V_{corr} (mg. cm ⁻² .h ⁻¹)	θ	EI (%)	V_{corr} (mg .cm ²)	θ	EI (%)	V_{corr} (mg. cm ² .h ⁻¹)	θ	EI (%)	V_{corr} (mg. cm ² .h ⁻¹)	θ	EI (%)
Blanc	0.5335	-	-	2.5584	-	-	9.5619	-	-	12.39	-	-
200	0.293	0.4507	45.07	1.8325	0.2837	28.37	7.405	0.2255	22.55	9.62	0.2235	22.35
400	0.261	0.5107	51.07	1.562	0.3894	38.94	6.015	0.3709	37.09	8.35	0.3260	32.60
600	0.184	0.6551	65.51	1.196	0.5325	53.25	5.2225	0.4538	45.38	6.809	0.4504	45.04
800	0.155	0.7094	70.94	1.1647	0.5447	54.47	5.0875	0.4679	46.79	6.708	0.4585	45.85
900	0.115	0.7844	78.44	0.8001	0.6872	68.72	4.0525	0.5761	57.61	5.424	0.5621	56.21
1000	0.071	0.8671	86.71	0.1762	0.6699	66.93	0.1871	0.6493	64.93	0.2303	0.5684	56.84

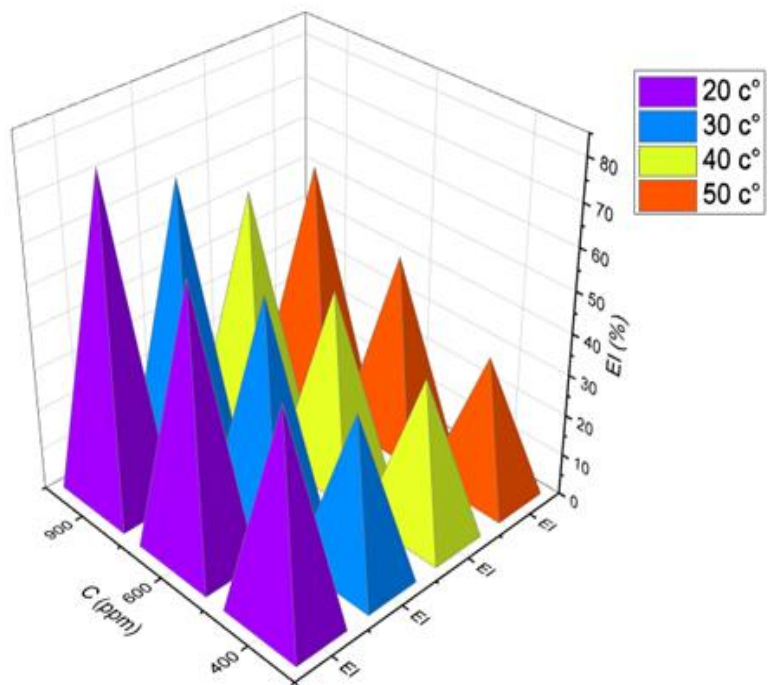


Figure. V. 3. Illustration tridimensionnel de l'évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration EDLF dans la solution 1M HCl à différentes températures.

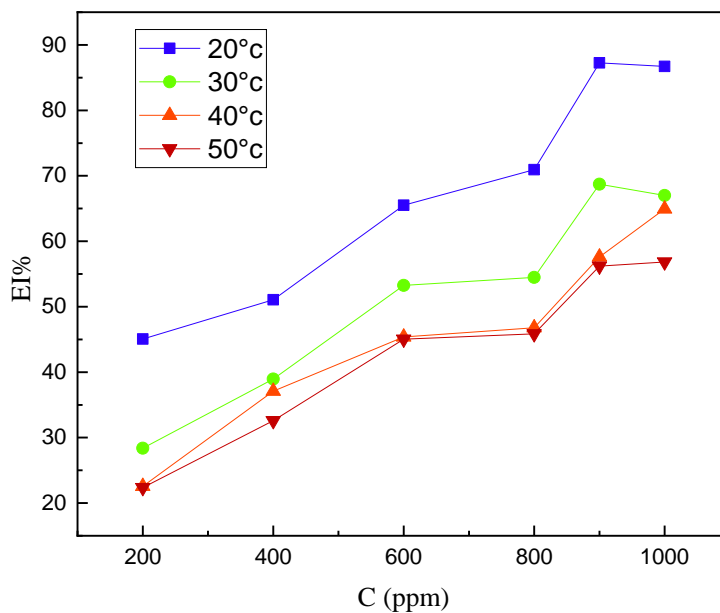


Figure. V. 4. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'EDLF dans la solution 1M HCl à différentes températures.

D'après les résultats illustrés dans le tableau IV.2. Et l'examen de la figure V. 4 On constate que :

- ✓ L'extrait possède de bonne propriété inhibitrice contre la corrosion de l'acier A 516 GR-70 en milieu HCl 1 M.
- ✓ L'augmentation de la concentration de l'EDLF conduit à la diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est probablement due à l'adsorption des composés phytochimiques de cet extrait sur la surface métallique [3].
- ✓ L'augmentation de la concentration de l'EDLF s'accompagne avec une augmentation de l'efficacité inhibitrice, qui atteint un maximum d'inhibition de l'ordre de 78.44 % à 900 ppm de l'EDLF. Cette valeur correspond à la concentration critique de l'EDLF dans la solution 1 M d'HCl.
- ✓ Dans la gamme de température étudiée, on constate que l'augmentation de cette dernière provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et par conséquent la diminution du taux de recouvrement et alors la diminution de l'efficacité inhibitrice, ce qui suggère que la température modifie l'interaction métal-inhibiteur[4].

V. 4. 1. 1. Modèles d'isothermes d'adsorption d'EDLF

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules de l'extrait à tester (EDLF) se fixent sur la surface de l'acier selon divers processus : on distingue souvent la chimisorption et la physisorption et pour connaître le type d'adsorption, on doit tester plusieurs modèles d'isothermes. Plusieurs auteurs utilisent les isothermes de **Langmuir**, **Temkin**, **Freumkin** et **Freundlich**[5].

$$✓ \text{ Langmuir: } \frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + c \dots \dots \dots (V. 4)$$

$$✓ \text{ Temkin: } \theta = \frac{1}{\alpha} \log KC \dots \dots \dots (V. 5)$$

$$✓ \text{ Freundlich: } \log \theta = \log K + \alpha \log C \dots \dots \dots (V. 6)$$

$$✓ \text{ Frumkin: } \ln \left\{ \frac{\theta}{c(1-\theta)} \right\} = \ln K + \alpha \theta \dots \dots \dots (V.7)$$

D'où :

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

A travers ces isothermes on détermine des grandeurs thermodynamiques caractérisant l'adsorption de l'EDLF à la surface de l'acier A 516 GR-70.

K_{ads} : la constante d'équilibre du processus d'adsorption (ΔG^0_{ads}) par la relation [6],[7].

$$\Delta G^0_{ads} = -RT \ln(C_{solvant} \cdot K_{ads}) \dots \dots \dots (V. 8)$$

R : est la constante des gaz parfaits = 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

T : est la température en Kelvin.

C_{solvant} : est la concentration de l'eau dans la solution en (ppm) ou mg L⁻¹ = 10⁶ [8].

Tableau. V. 3. Coefficient de corrélation

Modèle d'isothermes	Coefficient de corrélation			
	20 °C	30 °C	40 °C	50°C
Langmuir	0,97916	0,93664	0,96003	0,95165
Temkin	0,95958	0,95407	0,97373	0,96866
Frumkin	-0,12621	-0,37555	0,15358	0,10133
Freundlich	0,97236	0,98013	0,98183	0,98609

Le coefficient de corrélation (R^2) a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable. D'après le tracé des différentes isothermes pour chaque température on constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de l'unité pour l'ensemble des isothermes (Tableau. V.3) ; Néanmoins le R^2 pour l'isotherme de Freundlich est le plus proche à l'unité par rapport aux autres modèles, ce qui nous a permis de dire que l'adsorption de l'EDLF sur la surface de l'acier A 516 GR-70 obéit au modèle de Freundlich dans le domaine des concentrations et des températures étudiées.

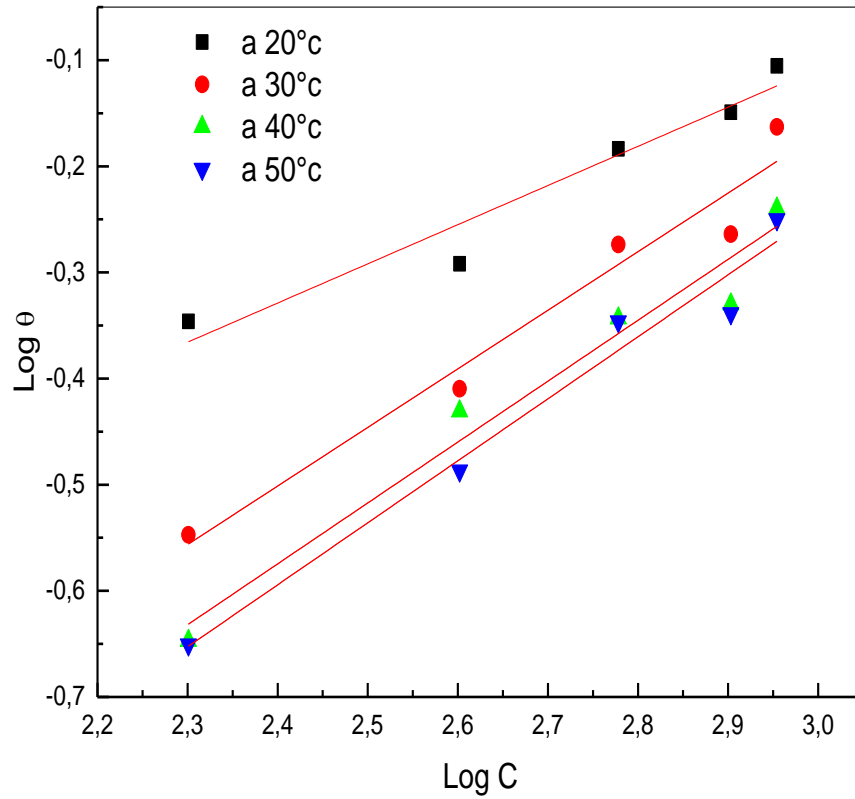


Figure. V. 5. Isotherme d'adsorption de Freundlich opté pour l'EDLF sur la surface de l'acier A 516 GR-70 en considérant la variation du taux de recouvrement ($\text{Log } \theta$) en fonction de (Log C) tracé pour des différentes températures.

V. 4. 1. 2. Mécanisme d'adsorption de l'EDLF

Le tableau IV. 4 présente les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EDLF sur la surface de l'acier A 516 GR-70 à différentes températures, où la constante d'adsorption (K_{ads}) est tirée directement à partir des tracés des isothermes d'adsorption de Freundlich et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) est calculée d'après l'équation (V. 8) sur laquelle en doit juger le mécanisme d'adsorption[9],[10].

Tableau- V. 4. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de l'EDLF sur la surface de l'acier A 516 GR-70 à différentes températures

Température (°C)	r ²	K _{ads} (L. mg ⁻¹)	ΔG° _{ads} (kJ. mol ⁻¹)
20	0.97236	0.057	-26.69
30	0.98013	0.015	-24.23
40	0.98183	0.0112	-24.27
50	0.98609	0.01008	-24.77

D'après la littérature les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique et les valeurs de ΔG°_{ads}, voisines de -20 kJ/mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ.mol⁻¹ ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [11], les valeurs de ΔG°_{ads}, calculées lors de cette étude, sont voisines de -20 kJ mol⁻¹, ce qui confirme que l'EDLF est physisorbé sur la surface métallique.

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) peut être calculée en utilisant la relation de **Van'tHoff** [12] :

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT^2} \dots \dots \dots (V. 9)$$

Par intégration, l'équation devient comme suit :

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + A \dots \dots \dots (V.10)$$

A : constante d'intégration.

Le tracé de la variation de **ln K_{ads}** en fonction de l'inverse de la température (**1/T**) donne une droite avec une pente [**- $\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{R}$**] (**Figure V. 6**), dont on déduit la valeur de **ΔH°_{ads}** .

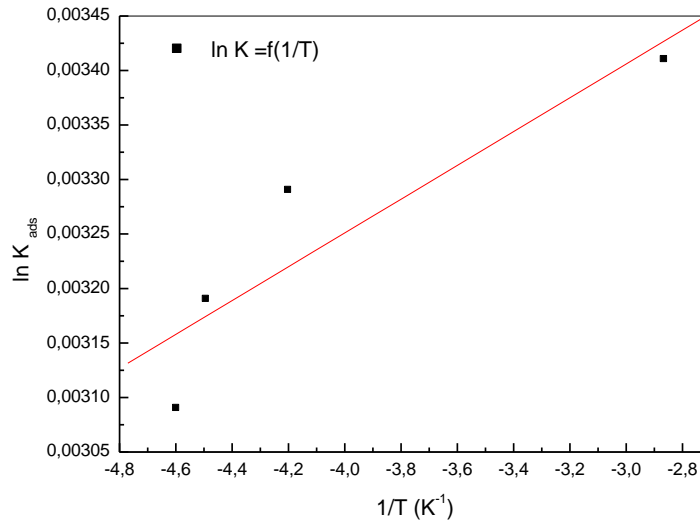


Figure- V. 6 : Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température

L'entropie standard d'adsorption (ΔS_{ads}°) peut être calculée par l'équation de **Gibbs-Helmholtz**:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \dots \dots \dots (V. 11)$$

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

Les valeurs des énergies d'adsorption (ΔG_{ads}°), l'enthalpie (ΔH_{ads}°) et des entropies (ΔS_{ads}°) sont regroupées dans le **tableau. V. 5**.

Tableau. V. 5 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de EDLF sur la surface de l'acier A 516 GR-70 dans la solution de 1M HCl

Température (°C)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
20	-26.68	-44	-59.05
30	-24.235		-65.19
40	-24.269		-63.008
50	-24.768		-59.51

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. Tandis qu'un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$) est attribué à la chimisorption, par contre le processus exothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la chimisorption [13]. L'enthalpie standard d'adsorption ΔH°_{ads} déduite l'équation de **Van'tHoff** est égale à -44 kJ.mol^{-1} prouvant que l'EDLF est physisorbé sur la surface métallique avec un processus exothermique.

Les valeurs de l'entropie ΔS°_{ads} en présence de l'EDLF sont négatives, impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a une diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [14].

V. 4. 1. 3. Paramètres thermodynamiques relatifs à la dissolution de l'acier A516 GR-70 dans la solution 1M HCl

La dépendance de la vitesse de corrosion avec la température est exprimée par l'équation d'Arrhenius [4], [15], qui considère que la variation du logarithme de la vitesse de corrosion est une fonction de l'inverse de la température. Cette variation du $\ln V_{corr} = f(1/T)$ est une droite de pente $[-\frac{\Delta E_a}{R}]$.

$$\ln V_{corr} = -\frac{\Delta E_a}{RT} + \ln A \dots \dots \dots \text{(V. 12)}$$

Dans cette équation ΔE_a est l'énergie d'activation apparente et **A** le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.

Les valeurs des énergies d'activation apparentes obtenues pour les différentes concentrations de l'EDLF et à différentes températures sont regroupées dans le tableau. V. 6.

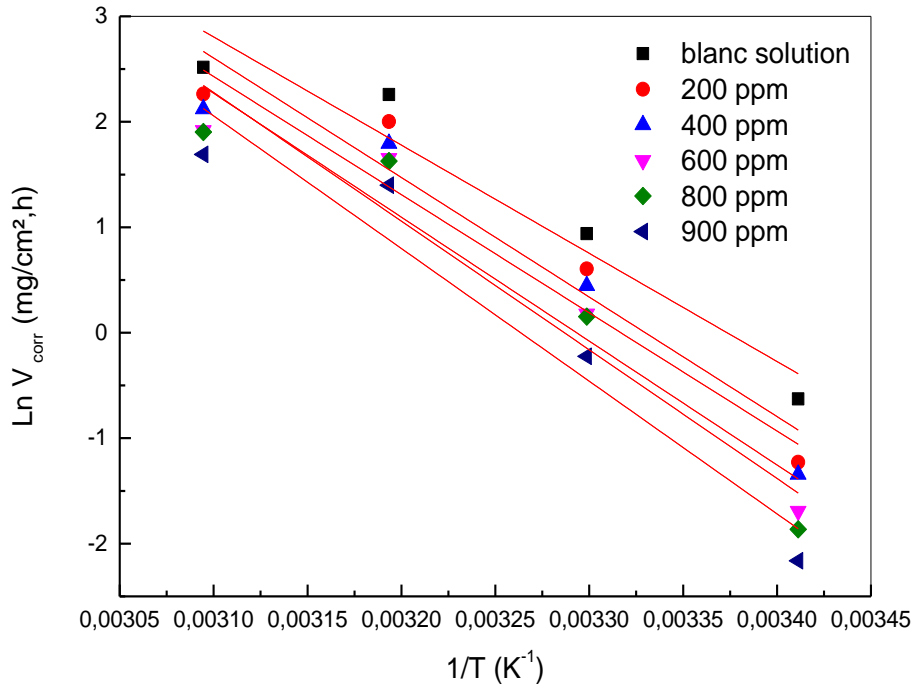


Figure- V. 7 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température

D'après les résultats listés dans le tableau V.6, on observe une augmentation de l'énergie d'activation apparente avec l'augmentation de la concentration et atteint une valeur maximale à 900 ppm. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [16],[17],[18], [19], ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus précédemment.

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

O. Radovici et *al.* et P. Bommersbach [20],[21], proposent un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation, il distinguent :

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat (l'acier) par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption). Putilova et al., considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température[22].

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

Dans notre cas, $E_a^{inh} = 104.606 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ est supérieur à $E_a = 85.31 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ et le taux de recouvrement est faible aux températures plus élevées, ce qui suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation[17]. Ce phénomène peut être expliqué également par le fait que le processus de corrosion de l'acier A516 Gr-70 dans 1M HCl en présence de l'extrait ne dépend pas seulement de la réaction qui a lieu à la surface du métal nu, mais aussi de la température comme un paramètre accélérateur de la corrosion, qui peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans le milieu corrosif [16],[17],[18],[19],[20],[21],[22],[23].

Pour le calcul de l'enthalpie d'activation (ΔH_a°) et l'entropie d'activation (ΔS_a°), on utilise l'équation suivante[24],[25],[26]:

$$\ln \frac{V_{corr}}{T} = \left[\ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R} \right] - \frac{\Delta H_a^\circ}{RT} \dots \dots \dots \text{(IV. 13)}$$

N_A : Nombre d'Avogadro = $6,02310^{23}$ atomes mol^{-1}

h : Constante de Plank = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J. K^{-1}

Le tableau IV. 6, présentes toutes les paramètres d'activations relatifs à la dissolution de l'acier dans la solution.

Tableau- V. 6 : Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone dans la solution acide en absence et en présence de l'EDLF

Paramètres d'activation			
C (ppm)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
0	85.31	82.752	34.29
200	94.23	91.67	60.30
400	93.19	90.63	55.59
600	97.69	95.13	68.21
800	101.455	98.90	79.96
900	104.606	102.05	87.88

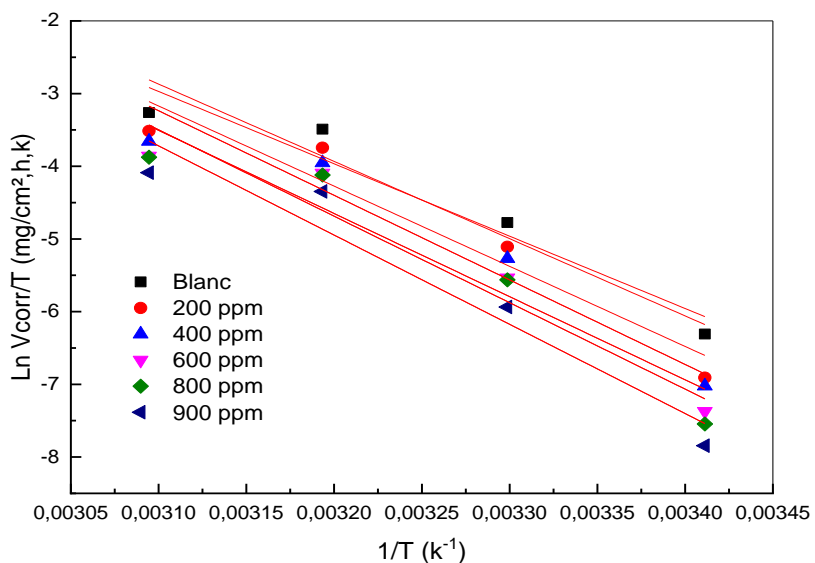


Figure V. 8 : Tracé d'Arrhenius de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de T en absence et en présence de l'EDLF.

La figure. IV. 8 présente le tracé de $\ln \frac{V_{corr}}{T} = f(1/T)$ qui est une ligne droite d'une pente de $-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta S_a^\circ}{R})$ dont on peut tirer directement les valeurs ΔH_a° et ΔS_a° . Les valeurs des enthalpies ΔH_a° et des entropies ΔS_a° sont données dans le tableau IV. 6. Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a°) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier A 516 GR-70. Les valeurs de ΔS_a° sont positives et augmentent en présence de l'EDLF, ce comportement peut être expliqué par le remplacement des molécules d'eau adsorbées par celle de l'extrait (molécules phytochimiques) pendant l'adsorption sur la surface de l'acier [27] provoquant une augmentation du désordre des molécules de l'EDLF qui se stabilisent lors de la formation du complexe métal/espèce adsorbée. La même observation a été utilisée pour s'argumenter dans plusieurs études rapportées par plusieurs auteurs [28], [29], l'évolution de ces énergies est présentée par la figure V.9.

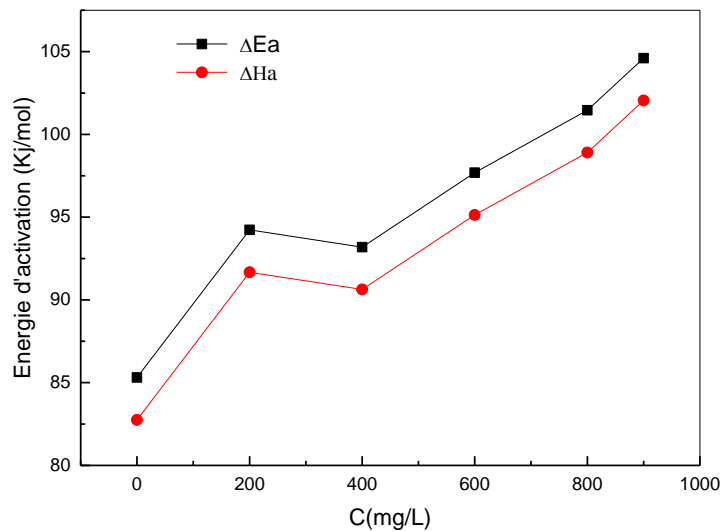


Figure V.9 : Variation de ΔE_a° et ΔH_a° en fonction de la concentration de l'EDLF.

V.4.2. Techniques électrochimiques

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques (stationnaire et non-stationnaire) constituent une technique plus au moins complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire (Courbes de polarisation potentiodynamiques) est qu'elle ne rend compte que les étapes les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. Alors la méthode électrochimique non stationnaire qui est basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, permet d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide en utilisant les extraits de la plante *Lamium flexuosum* comme étant des inhibiteurs de corrosion. La connaissance des variations d'impédance électrochimique en fonction de la concentration de l'EDLF fournit des indications quant à l'influence des espèces adsorbées sur la surface de l'acier A 516 GR-70 et à la résistance de polarisation qui caractérise la résistance à la corrosion de cette acier dans la solution acide.

Dans une première étape, nous utilisons les techniques électrochimiques stationnaires (suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert et les courbes de polarisations), qui nous permettent d'accéder à des paramètres cinétiques décrivant l'état du système (métal/ solution) et nous validons par la suite ces résultats par les mesures d'impédance électrochimique qui nous permet aussi de décrire les mécanismes mises en jeux lors de la réaction d'oxydo-réduction.

V. 4. 2. 1. Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques

L'échantillon d'acier (électrode de travail) est raccordé à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et un durcisseur. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air ambiant pendant 12heures pour permettre à la résine de se solidifier, donnant une électrode de travail d'une surface de 1.55 cm^2 (Figure V. 10).

Afin d'obtenir des résultats électrochimiques fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface suivie d'un dégraissage à l'acétone puis rinçage à l'eau distillée.

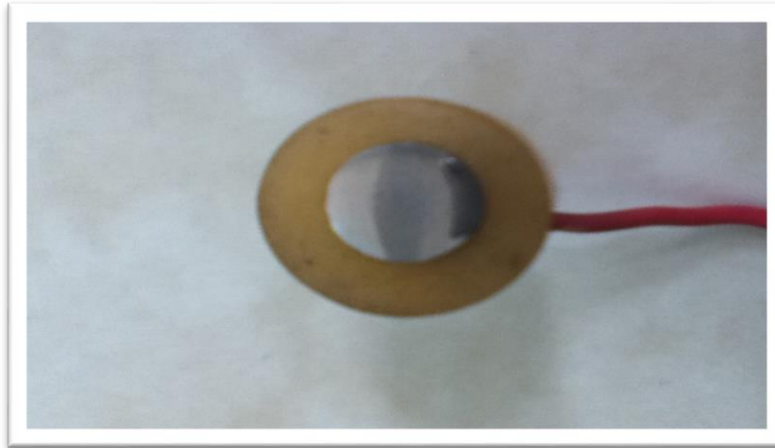


Figure V. 10 : Photographie de l'électrode de travail

IV. 4. 2. 2. Appareillages utilisés pour les essais électrochimiques

Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un montage électrochimique classique à trois électrodes constituant la cellule électrochimique : Une électrode de référence au calomel saturé (ECS) pour les mesures de potentiel. Une électrode auxiliaire en platine servant à la fermeture du circuit électrique et une électrode de travail à base de l'acier A 516 Gr-70.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat, type PGZ301 (Voltalab), piloté par le logiciel Voltmaster4 (figure V. 11).

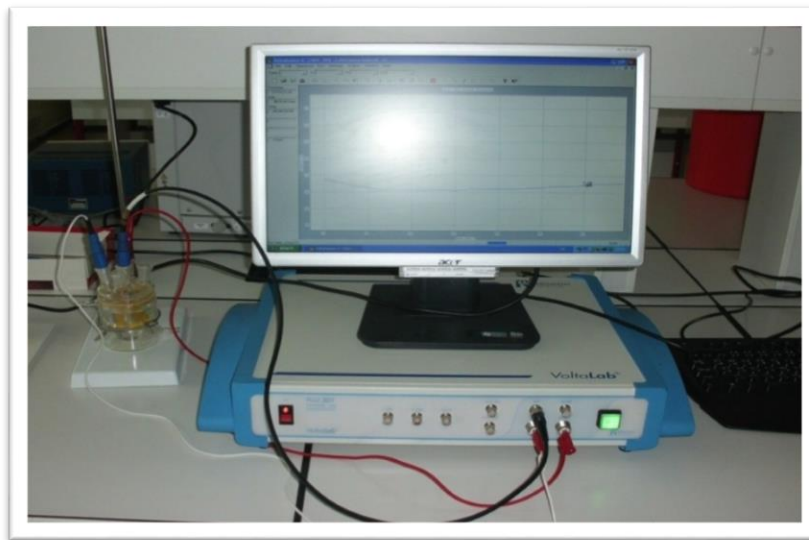


Figure V. 11. Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

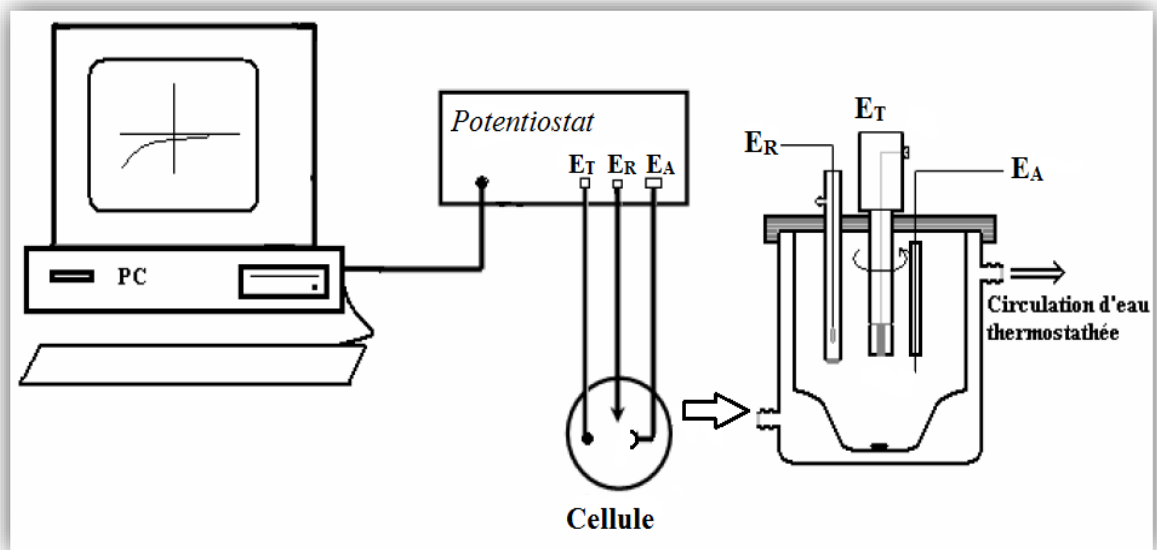


Figure V. 12. Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique locale et les courbes de polarisations, comprenant une contre-électrode, une électrode de référence, une électrode de travail.

V.4.2.3. Le Potentiel de corrosion

Appelé communément le potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus déroulant à l'interface métal/ électrolyte.

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

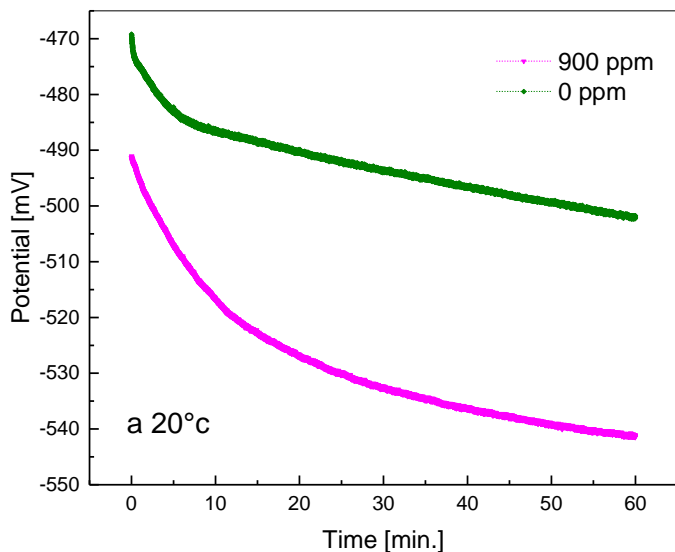


Figure V. 13. Evolution du potentiel d'abandon dans la solution à 1M de HCl sans et avec l'ajout de EDLF à 20°C.

De la **Figure V. 13**. On observe que sans l'ajout de l'EDLF, le potentiel libre de corrosion débute à -470 mV/ECS et diminue jusqu'à atteindre des valeurs qui fluctuent légèrement autour de -500 mV/ECS. Ceci est traduit par une dissolution du métal, qui rend par la suite le potentiel tend vers les valeurs cathodiques probablement par suite de la formation de dépôt de corrosion à la surface se comportant comme une couche protectrice. Avec l'ajout de l'EDLF, le potentiel de corrosion de l'acier A 516 GR-70 dans la solution 1M de HCl devient encore plus cathodique suite à une formation d'un film inhibiteur à la surface de l'acier [30].

V. 4. 2. 4. Les courbes de polarisations

Les courbes de polarisation $E = f(i_{\text{corr}})$, consiste à balayer un potentiel dans un domaine de potentiel varie de ± 250 mV par rapport au potentiel de corrosion à courant nul avec une vitesse de balayage du potentiel de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pendant 60 minutes.

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier A 516 GR-70 en milieu 1MHCl, en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'EDLF à la température

ambiante sont reportées sur la figure. V. 14 :

Tous les essais de polarisation potentiodynamiques réalisés ont été répétés trois fois pour la reproductibilité.

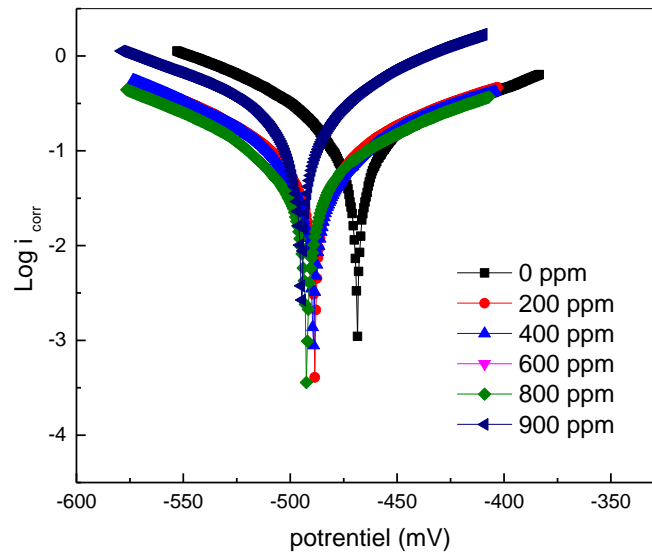
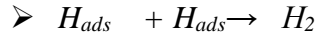


Figure V. 14 : Courbes de polarisation de l'acier A 516 GR-70 dans la solution à 1 M HCl à différentes concentrations de l'EDLF a 20°C.

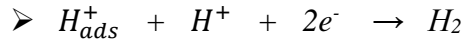
L'analyse de ces courbes montre que :

- ✓ Les courbes de polarisation potentiodynamique à différentes concentrations de l'EDLF sont constituées de deux branches : l'une anodique qui correspond à la cinétique de dissolution de l'acier, et la deuxième cathodique qui correspond à la réduction du cation hydrogène. Ces courbes ayant presque la même allure avec un décalage qui est provoqué par l'ajout de concentrations de l'EDLF.
- ✓ Deux réactions sont donc possibles et qui se produisent simultanément : l'une est cathodique de réduction et l'autre est anodique d'oxydation :
 - Réaction de réduction : Selon la littérature[31], on admet que la réaction de réduction de l'hydrogène nécessite deux étapes successives. La première est une réaction de décharge, dite réaction de Volmer:
 - $H_{ads}^+ + 1 e^- \rightarrow H_{ads}$

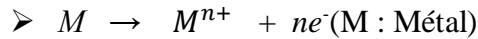
Et la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique



Soit électrochimique (Réaction d'Heyrovski) :



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



- ✓ L'action de l'EDLF se traduit par une diminution de la densité du courant de corrosion (*Figure V. 11*). Ce constat montre que l'addition de l'EDLF réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution du dégagement de l'hydrogène[32].
- ✓ L'ajout de l'extrait dans la solution ne modifie pas l'allure des branches anodique et cathodique, et ne provoque pas une augmentation du potentiel de corrosion (E_{corr}) supérieure à une valeur de 85mV. Ce constat confirme le caractère mixte de cet extrait[33],[34],[35].

Tableau V. 7. Paramètres électrochimiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice décrivant le comportement à la corrosion de l'acier A 516 GR-70 dans 1MHCl sans et avec l'addition de différentes concentrations de EDLF à la température 20°C.

C (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	θ	EI (%)
0	494.7	0.3314	213.6	118.7	-	-
200	468.5	0.1868	189.5	129.1	0.4363	43.63
400	488.4	0.11903	174.3	126.4	0.6408	64.08
600	489.1	0.09151	139.8	115.8	0.7238	72.38
800	443.6	0.0829	83.8	104.9	0.7492	74.92
900	492.2	0.06905	123.2	110.1	0.7916	79.16

Le tableau V. 7. regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation : La densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et les coefficients de transfert cathodique et anodique (β_c et β_a) ainsi que le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de corrosion EI (%) calculés à partir des valeurs de la densité de courant de corrosion :

Au vu des résultats présentés dans le tableau V. 7 nous pouvons remarquer que :

- ✓ La diminution de la densité du courant de corrosion qui atteint un minimum de 0.3314 mA/cm² à la concentration maximale de 900 ppm est due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait[34] donnant par conséquent une efficacité maximale de l'ordre de 79.16%.
- ✓ Les valeurs de β_a et β_c ne varient pas d'une manière régulière avec l'ajout de l'EDLF, cela indique le mode d'action mixte de cet extrait sur les deux réactions anodique et cathodique (modification de la branche anodique et de la branche cathodique des courbes de polarisation)[34].
- ✓ L'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration de l'EDLF, cela signifie que la surface active de l'électrode de travail se réduit probablement par la formation d'un film protecteur[36].
- ✓ Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, valident les résultats des mesures gravimétriques et ils sont en bonne concordance.

V. 4.2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique (E.I.S)

Le tracé des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion E_{corr} à différentes concentrations de l'EDLF afin d'inhiber l'acier A 516 GR-70 dans le milieu acide, permet d'accéder aux paramètres cinétiques essentiels caractérisant le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion et le mode d'action de l'extrait inhibiteur, qui sont la capacité de double couche électrique (C_{dc}) et la résistance de transfert de charges (R_{tc}) à partir de laquelle on calcule le taux d'inhibition et l'efficacité inhibitrice.

Les conditions opératoires utilisées pour cette technique sont :

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

✓ Amplitude : 10 Hz.

Les diagrammes d'impédances illustrés par la figure V. 12 sont représentés dans le plan de Nyquist où en reporte sur l'axe des abscisses la partie réelle et sur l'axe des ordonnées la partie imaginaire.

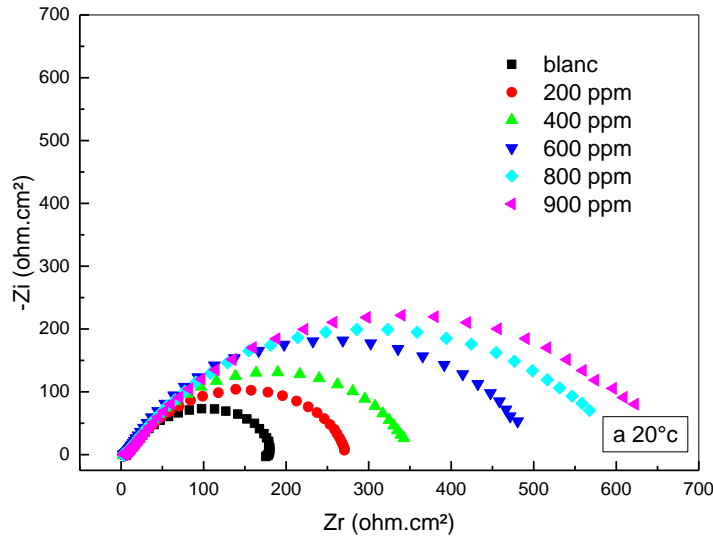


Figure V. 15 : Impédance électrochimique de l'acier A 516 GR-70 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'EDLF (Représentation dans le plan de Nyquist) à 20°C.

Ces diagrammes (fig.V.15) sont constitués d'une seule boucle capacitive ce qui indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges. La forme de boucle plus au moins aplatie indique généralement que la surface d'électrode solide est hétérogène et irrégulière [37].

L'examen de la figure V.15 montre l'analogie des boucles en présence et en absence de l'inhibiteur, ce qui suggère la similarité du mécanisme de corrosion de l'acier[38]. Néanmoins, les diamètres des boucles capacitatives (taille des spectres d'impédance) augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'EDLF, indiquant que le comportement de l'acier A 516 Gr-70 vis-à-vis de la corrosion est influencé par l'ajout de cet extrait.

Les valeurs des paramètres électrochimiques déduites à partir des spectres d'impédance, le taux d'inhibition (θ) et de l'efficacité inhibitrice (EI %) sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'EDLF sont réunies dans le tableau V.8.

Tableau V.8 : Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier A 516 GR-70 dans 1M HCl à 20 °C.

C (ppm)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dc} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	θ	EI (%)
0	173.9	283.94	-	-
200	271.6	179.53	0.3523	35.23
400	341.4	144.63	0.4847	48.47
600	490.8	98.45	0.6416	64.16
800	572.5	68.91	0.6927	69.27
900	643.0	58.68	0.7264	72.64

D'après les données présentées par le tableau IV. 8 et la figure. IV.16. Les constatations sont déduites :

- ✓ La résistance de transfert de charge (R_{tc}) augmente avec la concentration de l'EDLF jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de $643.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ qui correspond à une efficacité maximale de l'ordre de 72.64 % à une concentration de 900 ppm. Ceci peut être expliqué par le renforcement des propriétés protectrices du film formé à la surface de l'acier et l'action de l'extrait sur cette surface induisant ainsi une augmentation des valeurs de R_{tc} [34].
- ✓ L'augmentation de la concentration entraîne la réduction de la capacité de la double couche C_{dc} . Cette diminution peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier A 516 GR-70 formant une couche protectrice diminuant par conséquent le transfert de charge de la surface métallique vers la solution [28]. En effet, plus l'extrait s'adsorbe sur la surface de l'acier, plus l'épaisseur du film formé à la

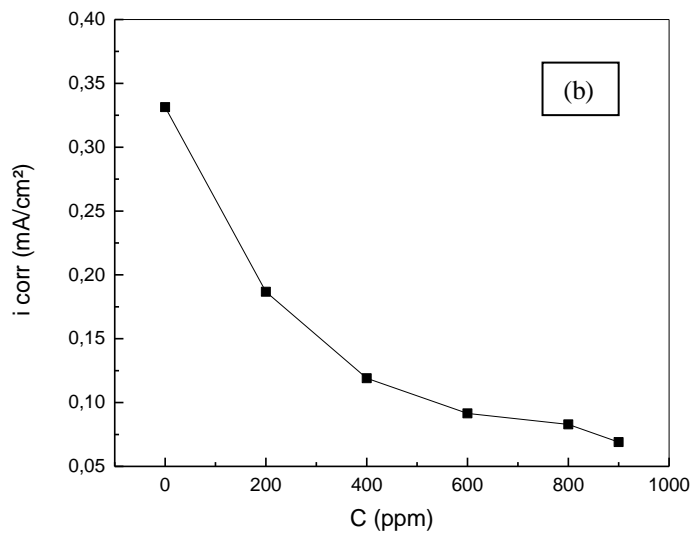
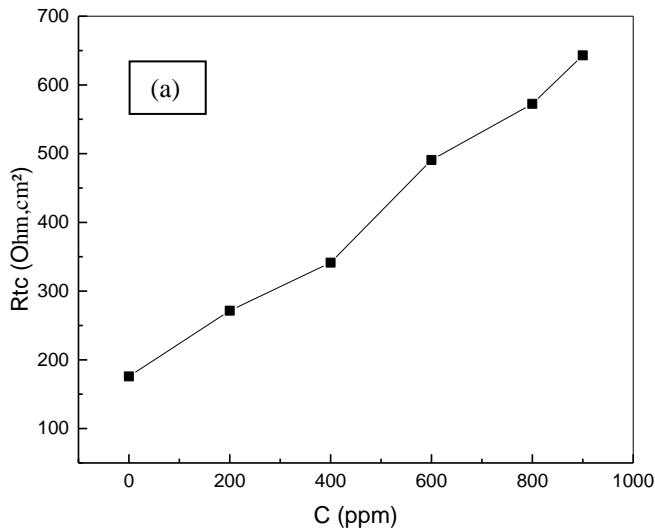
surface de l'acier augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression du modèle de Helmholtz :

$$C_{dc} = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{e} \dots\dots\dots (V.14)$$

ϵ et ϵ_0 est la permittivité du milieu et du vide respectivement

S : est la surface active de l'échantillon

e : est l'épaisseur du film formé à la surface de l'acier.



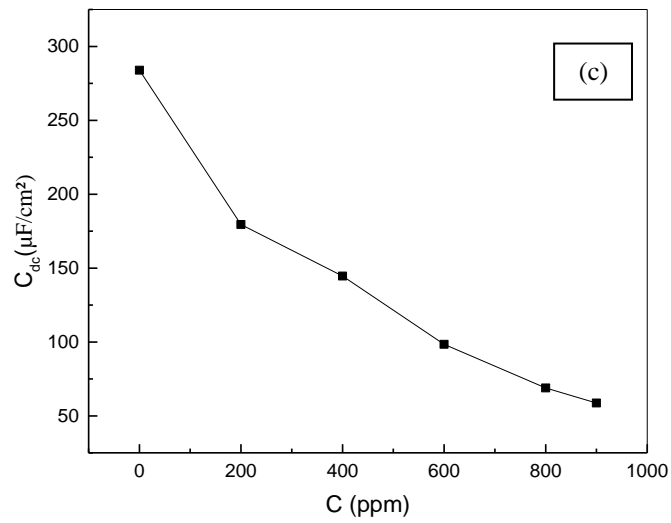


Figure V. 16. Evolution des paramètres cinétiques de l'acier A 516 GR-70 dans la solution à 1M HCl en ajoutant l'EDLF à 20 °C :(a) : Résistance de transfert de charge (b) : Densité de courant de corrosion, (c) : Capacité de double couche.

Tableau-IV. 9 : Paramètres cinétiques, taux de recouvrement et efficacité inhibitrice de l'acier dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'EDLF

T (°C)	C (ppm)	- E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	θ	EI (%)
20	Blanc	494.7	0.3314	-	-
	900	492.2	0.06905	0.7916	79.16
30	Blanc	472.5	1.5782	-	-
	900	529.7	0.4756	0.6986	69.86
40	Blanc	490.0	1.7677	-	-
	900	548.1	1.2405	0.4487	44.87
50	Blanc	479.3	6.0395	-	-
	900	454.0	4.5182	0.3107	31.07

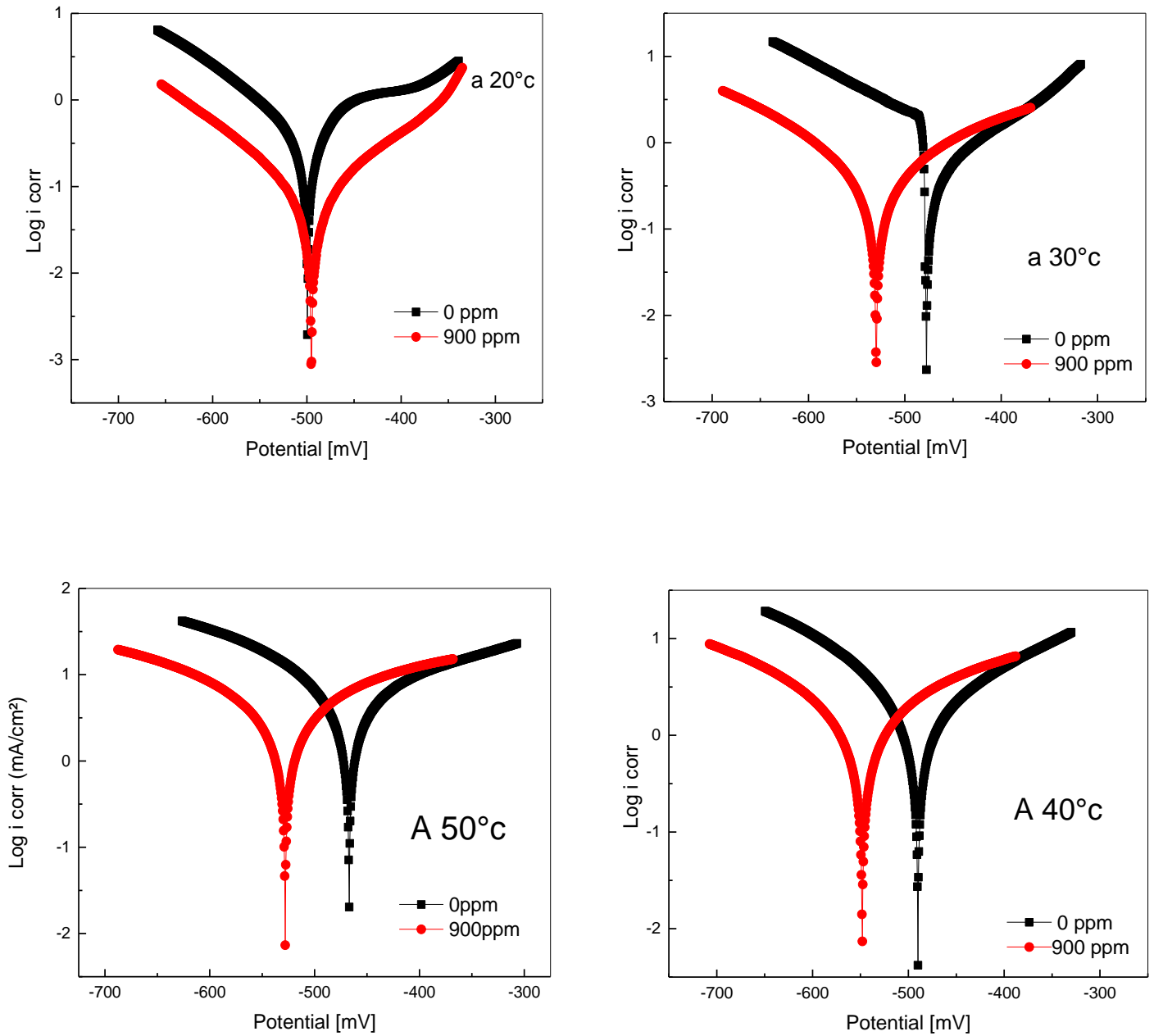
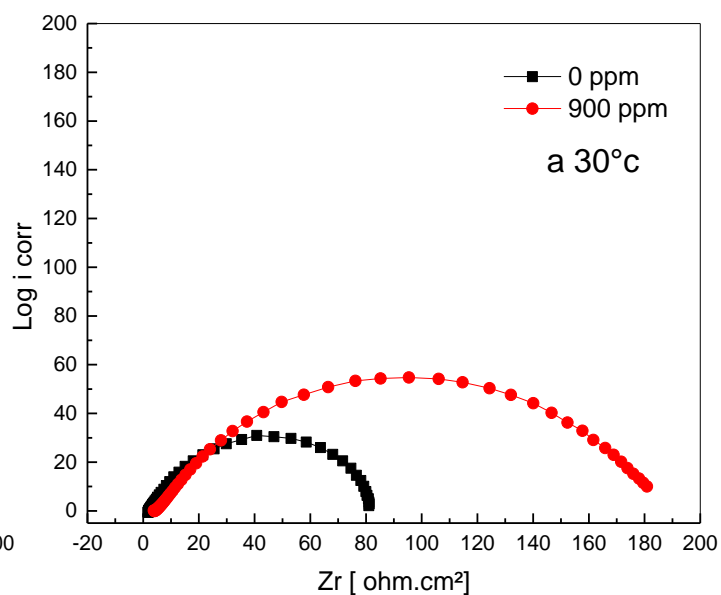
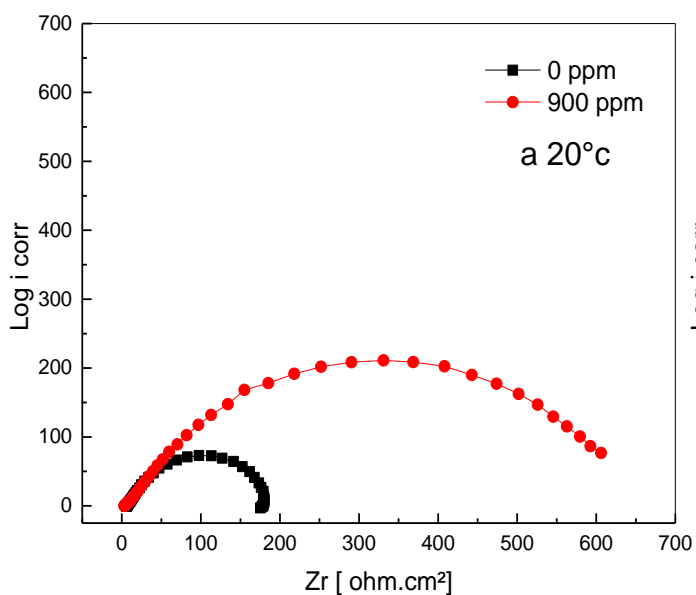


Figure V. 17 : Courbes de polarisation obtenues pour différentes températures dans La solution de 1M HCl sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'EDLF

Tableau-IV. 10 : Résultats des essais d'impédance électrochimique dans 1M HCl à différentes températures sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'EDLF

T (°C)	C (ppm)	R_{tc} (Ω cm ²)	C_{dc} (μ F cm ⁻²)	θ	EI (%)
20	Blanc	175.9	283.94	-	
	900	643.0	58.68	0.7364	79.33
30	Blanc	80.98	491.3	-	-
	900	180.8	176.0	0.6417	64.17
40	Blanc	35.66	266.6	-	-
	900	52.67	190.9	0.2839	28.39
50	Blanc	5.282	1506	-	-
	900	36.37	1203	0.2011	20.11



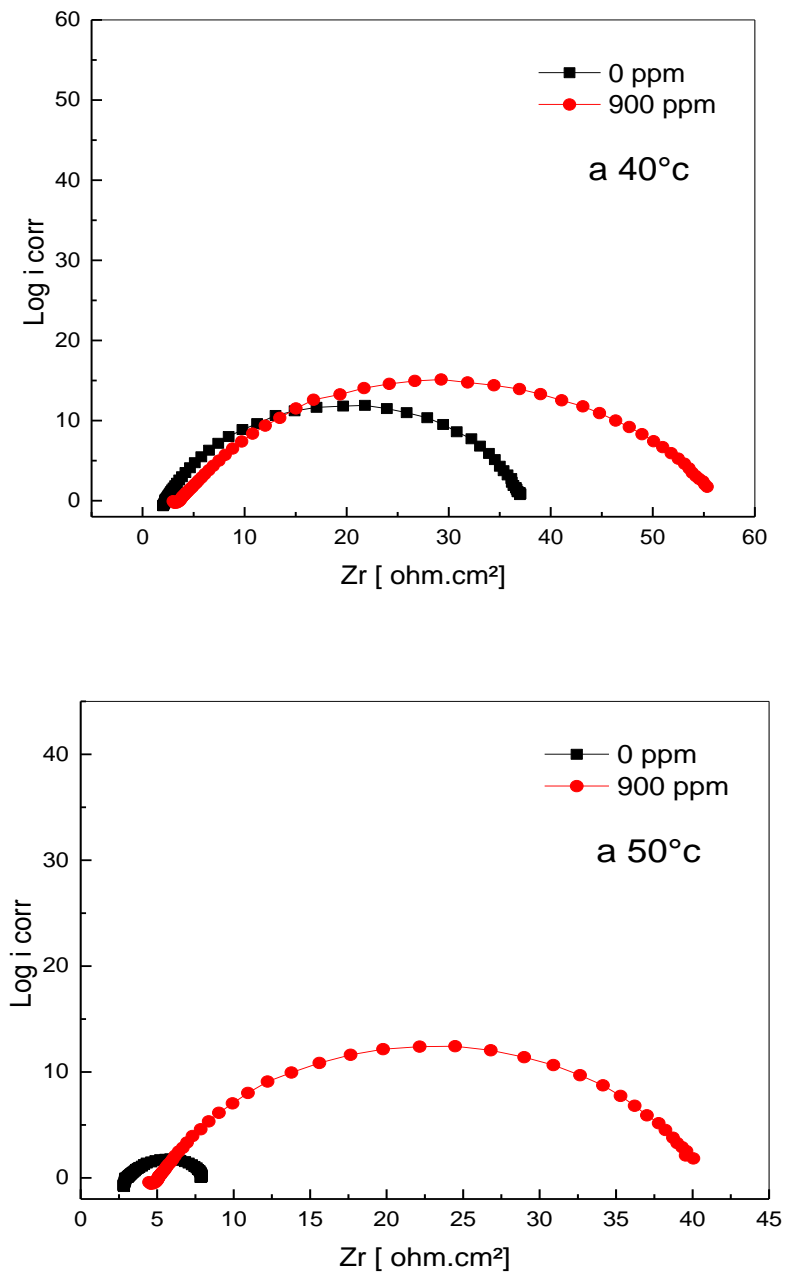


Figure V. 18 : Courbes de S.I.E obtenues pour les températures (20, 30 ,40et 50) °C dans la solution de 1M HCl sans et avec l'ajout de 900 ppm de l'EDLF.

L'examen des résultats présentés ci-dessus, permet de faire les constatations suivantes :

- ✓ En absence et en présence de l'EDLF, le comportement électrochimique de l'acier A 516 GR-70 dépend de la température de la solution. En effet, la densité de courant de corrosion croît lorsque la température passe de 20 à 50 °C par contre la résistance de transfert de charge diminue. Ce constat confirme de plus la physisorption des molécules de l'EDLF [39].
- ✓ A la température de 50 °C, sans l'ajout de l'extrait, on a enregistré une valeur maximale de la densité de courant de corrosion de l'ordre de 6.0395 mA cm⁻², une résistance de polarisation minimale de l'ordre de 5.282 ohm. cm² et une capacité de double couche maximale de l'ordre de 1506 μF. cm² par conséquent, l'efficacité inhibitrice passe de la valeur de l'ordre 79.33% à 20 °C à une valeur de l'ordre 20.11% à 50 °C. La diminution du taux de recouvrement suggère que la destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation [40] ce qui est en bon accord avec les valeurs d'entropie d'activations.
- ✓ Le potentiel de corrosion est indépendant de la variation de la température, néanmoins selon la Figure V. 19, les branches anodiques et cathodiques sont affectées, par conséquent les densités de courant de corrosion augmentent avec la température, confirmant le caractère mixte de l'extrait comme inhibiteur de corrosion [41], [34].
- ✓ La Figure V. 20 présentent les diagrammes d'impédance obtenus pour les températures (20, 30, 40 et 50) °C, montrant une allure des diagrammes qui ne sont pas modifiée par la température, néanmoins la taille de la boucle capacitive diminue en augmentant la température. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation.

V.4.2. 7. Testes de présences des principes actifs

Afin d'avoir une idée sur la nature des familles des composés présentes dans les extraits de la plante *Lamium flexuosum* plusieurs tests de présence ont été effectués [42] et les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau V. 11. Les résultats des tests phytochimiques

Le Test	EDLF	EBLF
Les coumarines	(+)	(+)
Les flavonoïdes	(+)	(+)
Les Tanins	(-)	(+)

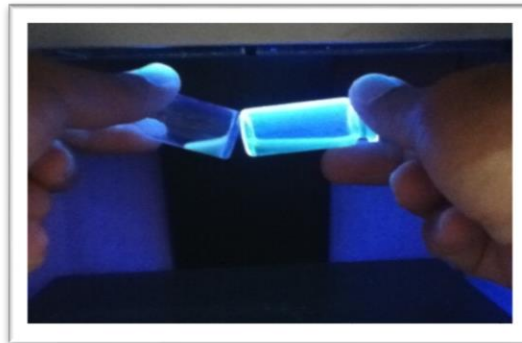


Figure V.19 Résultats du test de présence des coumarines.

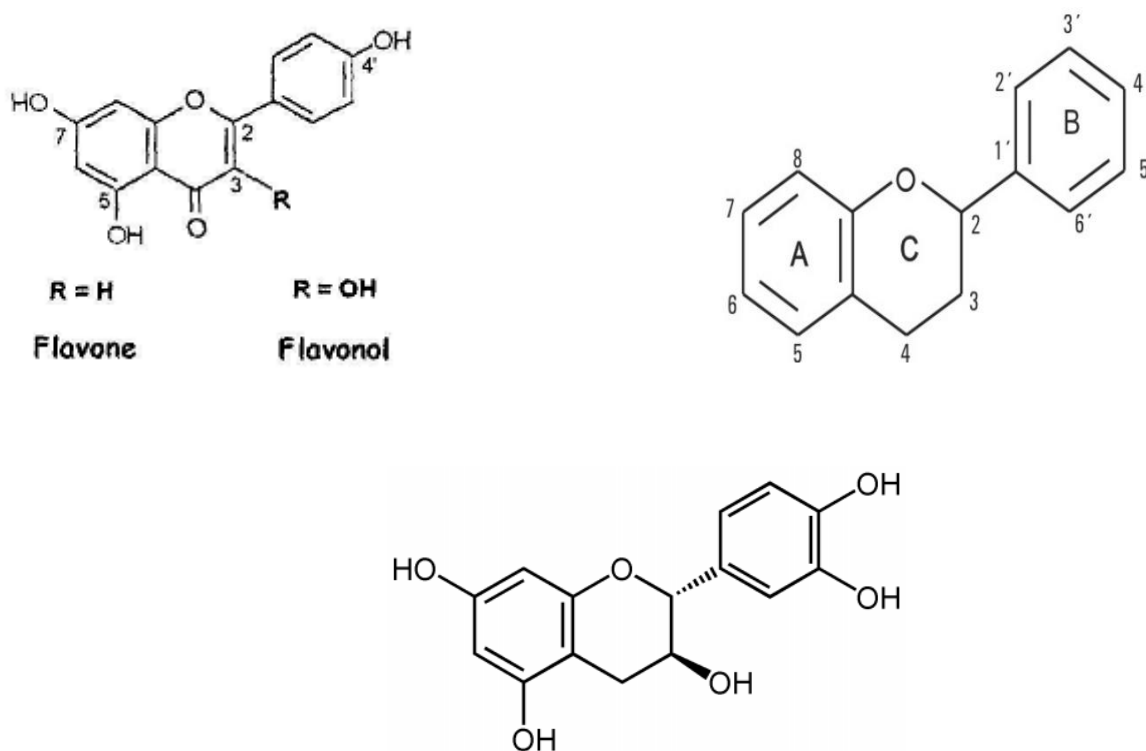


Figure V.20 Résultats du test de présence des tanins.

V. 4. 2. 8. Mécanisme d'inhibition

Plusieurs testes phytochimiques ont été effectuée sur l'extrait de la *plante Lamium flexuosum Ten* dont on a pu apercevoir la présence des : coumarines, Tanins, et des flavonoïdes [43], les structures de ces composées sont présentées dans la figure V.23. L'examen de cette figure met en évidence la présence des groupements électro-donneurs d'électrons (hydroxyle, cétone, à côté des doubles liaisons de l'aromaticité et les hétérocycles). La présence de ces fonctions chimiques au niveau des molécules regroupe les différentes caractéristiques typiques aux inhibiteurs de corrosion.

Figure V.21 Structure générale des familles de molécules présente dans l'extrait



Dans le milieu acide, une partie de ses molécules organiques subissent une protonation par contre le reste garde son état neutre[44].

Le mécanisme d'inhibition de corrosion de l'acier par l'ajout de l'EDLF dans la solution 1M HCl peut être attribué à une adsorption des molécules phytochimiques de cet extrait sur la surface métallique formant un film protecteur.

Tenant compte que la surface métallique est déterminée par la valeur de $E_{\text{corr}} - E_{q=0}$. La valeur $E_{q=0}$ de l'acier (Fer) est -530 mV/ECS dans la solution 1M HCl [45]. Dans cette étude, la valeur mesurée de E_{corr} est de l'ordre -494.7mV/ECS et par conséquent la surface de l'acier doit être chargée positivement à cause de la valeur de $E_{\text{corr}} - E_{q=0} > 0$.

Et puisque la surface métallique est chargée positivement des forces de répulsions entre les molécules protonées et la surface métallique peuvent avoir lieu ce qui n'a pas été confirmé par les résultats obtenus par les différentes techniques car la solution contient les ions chloridriques issues de la dissolution de l'acide ces derniers s'adsorbent en premier lieu sur la surface métallique ce qui crée un empilement de charges négatives à côté des charges positives du métal et ces dernières captent les molécules de l'extrait chargées positivement. Donnant lieu à une adsorption physique suivant l'un des processus suivants [46] :

- Des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé.
- Interactions entre les électrons des doublets non liants des molécules phytochimiques et le métal chargé.
- Interaction des électrons- π avec le métal et/ou,
- Une combinaison de tous les processus (a-c).

V. 5. Optimisation du circuit électrique équivalent « CEE » par système de minimisation multidimensionnel :

Les processus d'inhibition de la corrosion sont largement étudiés par la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'avantage de cette méthode est que les valeurs de polarisation et de capacité à double couche peuvent être obtenues dans les mêmes mesures [47]. La figure V.24 illustre les tracés de Nyquist de l'acier au carbone dans 1M HCl sans et avec différentes concentrations (200-900 ppm) de EDLF à 293 K. La ligne pointillée est le tracé de Nyquist calculé et ajusté à l'aide d'un modèle simple [48],[49]. L'expression analytique de l'impédance équivalente est donnée comme suit :

$$Z = R_s + \frac{1}{R_p^{-1} + Q(i\omega)^n} \quad (\text{V.15})$$

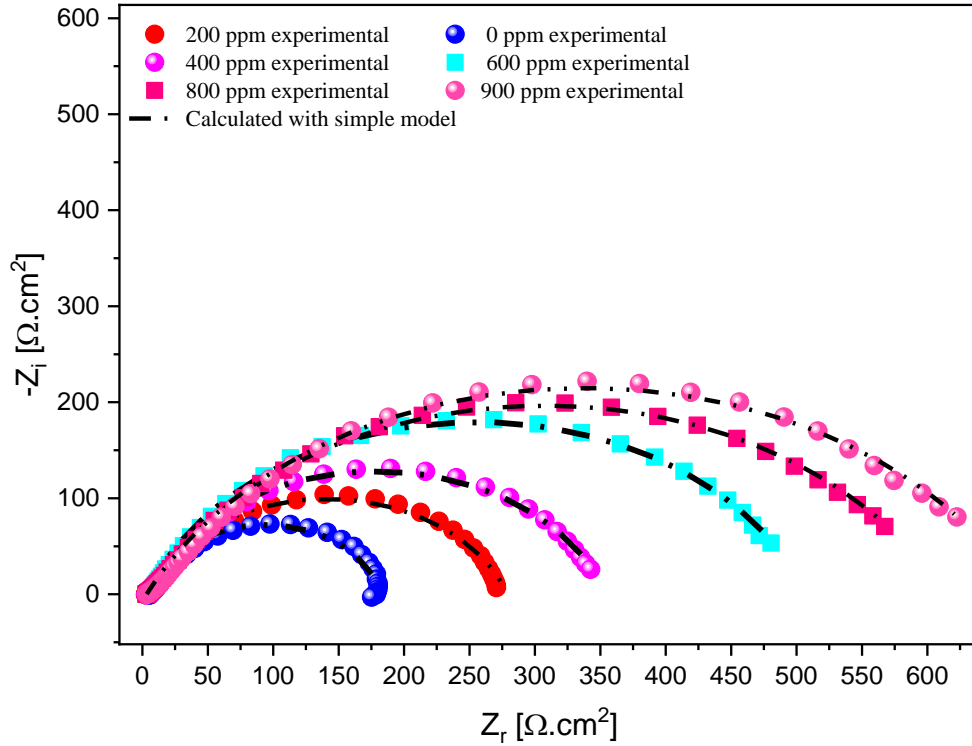


Figure V. 22 Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone A516 Gr 70 dans 1M HCl avec et sans EDLF avec données d'impédance calculées en utilisant le modèle d'équation (V.15).

Où R_s représente la résistance de la solution, R_p désigne la résistance de transfert de charge, et un CPE au lieu d'un condensateur pur représente la capacité interfaciale Q est liée à la capacité interfaciale C_{dl} lorsqu'une réponse en fréquence non idéale est présente, selon l'équation suivante :

$$C_{dl} = R_p^{\frac{1-n}{n}} Q^n \quad (V.16)$$

En utilisant les moindres carrés comme estimateur du maximum de vraisemblance, nous obtenons comme somme des carrés :

$$S = \sum_{j=1}^n \left(\frac{|Z_{exp}| - |Z_{cal}|}{|Z_{cal}|} \right)^2 \quad (V.17)$$

Où Z_{exp} est la valeur expérimentale, Z_{cal} est la valeur **fitted** du courant, donnée par l'équation (V.15) et n est le nombre de points de mesure.

La tâche d'optimisation consiste à minimiser l'erreur quadratique S (équation V.17) par rapport à un ensemble de paramètres, où représente tous les paramètres libres de fitting R_s , R_p , Q , n qui sont utilisés pour caractériser la courbe du tracé de Nyquist $-Z_i = f(Z_r)$. Pour minimiser la somme des carrés, il est nécessaire de résoudre l'équation (V.18) :

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{V.18})$$

Le résultat est un ensemble optimal de paramètres du modèle étudié. De nombreux algorithmes de fitting peuvent être appliqués, comme le quasi-Newton, le gradient conjugué et l'algorithme de Levenberg-Marquardt, etc.[50]. Toutes, ces méthodes ont besoin d'une estimation initiale, la façon de générer une estimation initiale est très importante. Pour le bon choix des premières valeurs de départ et pour que les algorithmes d'ajustement ne divergent pas. Nous avons utilisé les valeurs des paramètres obtenues dans le tableau 1 pour avoir une idée des valeurs de départ. Dans ce travail, seuls les résultats obtenus par le programme du système de minimisation multidimensionnelle "Méthodes de Levenberg" sont présentés car il donne la meilleure qualité de fit possible [51], [52]. Comme l'impédance est un nombre complexe dépendant de la fréquence, une double optimisation se produit simultanément.

Afin d'évaluer correctement la qualité de l'ajustement, l'écart-type σ_{er} est utilisé par rapport aux données expérimentales et calculées[53] :

$$\sigma_{er} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|Z_{exp_i}| - |Z_{cal_i}|}{|Z_{cal_i}|} \right)^2} \quad (\text{V.19})$$

Pour chaque équation, Z_{exp_i} et Z_{cal_i} sont les valeurs d'impédance expérimentale et ajustée, n est le nombre de points de mesure pour les parties réelles et imaginaires. Pour estimer la façon dont le modèle s'adapte aux données, on utilise le paramètre R2 donné par :

$$R2 = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^n (|Z_{exp_i}| - |Z_{cal_i}|)^2}{\sum_{i=1}^n (|Z_{exp_i}| - \text{mean}(|Z_{exp}|))^2} \right) \quad (\text{V.20})$$

Dans cette équation, le module du nombre complexe est utilisé afin d'optimiser simultanément les parties imaginaires et réelles dans ces calculs en utilisant l'équation (V.15).

Le tableau V.12 représente les paramètres calculés sur la base des données enregistrées par spectroscopie d'impédance électrochimique du CS dans 1M HCl pour la gamme de concentrations de EDLF (0-1000 ppm).

Tableau V.12. Paramètres calculés de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier au carbone dans 1 M HCl pour différentes concentrations de LFMDE (0-1000 ppm) en utilisant l'Eq. (V.15)

C (mg L ⁻¹)	R _s (Ω cm ²)	R _p (Ω cm ²)	Q×10 ⁻⁴ (Ω ⁻¹ S ⁿ cm ²)	C _{dl} (μF cm ²)	IE %	n	σ _{er} %	R2
0	5,58	177	2,05	127		0,874	20,8	0,998
200	2,48	276	2,8	144	35,6	0,794	26,2	0,99
400	2,99	352	4,09	254	49,4	0,802	29,9	0,99
600	2,86	505	3,63	229	64,7	0,787	29,6	0,99
800	2,81	610	3,41	191	70,8	0,729	25,8	0,99
900	3,19	670	3,31	188	73,4	0,726	33,1	0,99
1000	6,05	178	2,07	132	0,172	0,879	17,8	0,99

D'un premier coup d'œil à la figure 1, on peut noter que ces boucles capacitives ne sont pas des demi-cercles parfaits, ce qui est souvent évoqué comme une dispersion de fréquence, conséquence de la rugosité et de l'inhomogénéité de la surface de l'électrode[54], [55], [56]. Via l'inspection des données du Tableau 1, l'addition de l'extrait végétal à la solution agressive provoque une augmentation du diamètre des boucles, impliquant l'augmentation de R_{ct} et par conséquent la diminution de C_{dl}, qui indiquent l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface métallique[57], [58]. L'efficacité d'inhibition la plus élevée a été obtenue à 900 ppm (73,4 %). Les valeurs de l'efficacité d'inhibition (IE %) ont été estimées en utilisant la relation suivante [57] :

$$IE = \frac{R'_p - R_p}{R'_p} \times 100 \quad (\text{V.21})$$

R_p et R'_p Sont les résistances de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement. Même si les bonnes valeurs de σ_{er} et R2 proches de 1 dans le tableau V.12 indiquent que ce modèle par l'équation (V.15) s'adapte bien aux données expérimentales. Malheureusement, il n'explique pas la divergence observée dans les hautes fréquences entre les courbes expérimentales et calculées comme le montre la figure V.25.

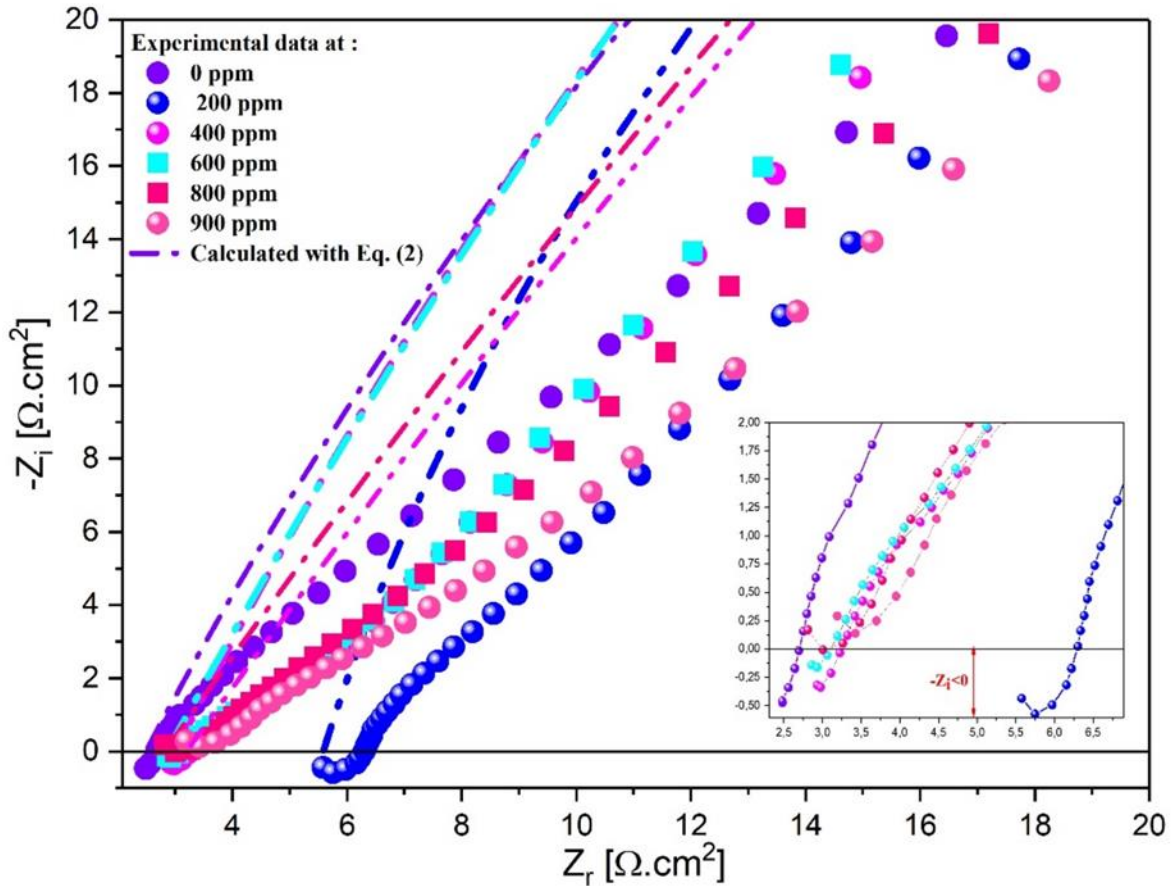


Figure V.23 Gamme haute fréquence des tracés de Nyquist expérimentaux de l'acier au carbone A 516 Gr 70 dans 1M HCl avec et sans EDLF et impédance calculée en utilisant l'équation (V.15).

La figure V.25 montre une légère déviation dans la gamme des hautes fréquences, ce qui nous donne une sorte de deux demi-cercles et, conformément à la littérature [59], ils peuvent être modélisés par le parallèle de la résistance de transfert de charge et de la CPE, indiquant les réactions aux deux électrodes. Néanmoins, pour les basses fréquences, les graphiques montrent une petite diffusion (limitée) expliquée par des substances électroactives limitées [59] (ce qui peut être remarqué pour toutes les concentrations comme le montre la figure V. 25). De plus, cette figure montre aussi les valeurs de $-Z_i < 0$ qui ont été enregistrées dans la gamme des hautes fréquences pour certaines concentrations (0-600 ppm), signifiant le comportement inductif de l'acier sujet d'étude résultant des pertes métalliques et des fils de connexion [55].

La représentation du tracé de Bode (Figure V.26), peut montrer un modèle simple à constante de temps. Un tel comportement est généralement dû à un effet de relaxation résultant de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier. L'augmentation des valeurs de modulation d'impédance à basse fréquence est également attribuée à l'adsorption de molécules d'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone sujet d'étude [60].

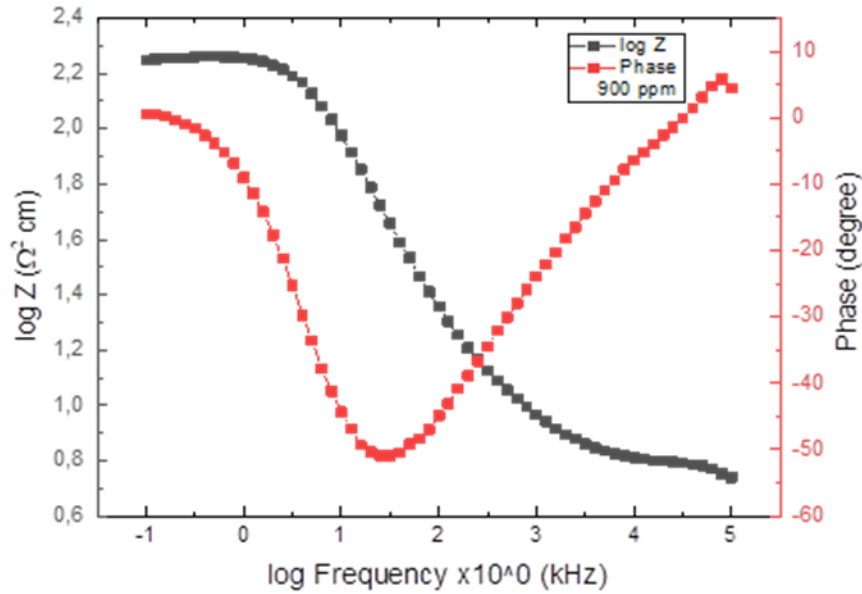


Figure V.24 Tracé de Bode pour l'acier au carbone A516 Gr-70 dans 1.0 M HCl en présence de 900ppm de LFMDE.

V. 5. 1. Méthode d'optimisation et circuit électrique « CEE » proposé

La présence de cette petite déviation aux hautes fréquences comme le montre la figure V.25 nous a conduit à proposer un nouveau modèle qui peut simuler précisément les résultats obtenus ; nous avons obtenu un CEE de deux circuits électriques plutôt qu'un seul comme le montre la figure V.27 [59].

La figure V.27 montre la région de contribution de chaque circuit en parallèle des fréquences. L'expression analytique de l'impédance équivalente de ce circuit est donnée par :

$$Z = Z_1 + Z_2 = \left[R_{HF} + iL_{HF}\omega + \frac{1}{R_{ct1}^{-1} + Q_1(i\omega)^{n1}} \right] + \left[\left(\frac{1}{R_{ct2} + Z_w} \right) + Q_2(i\omega)^{n2} \right]^{-1} \quad (V.21)$$

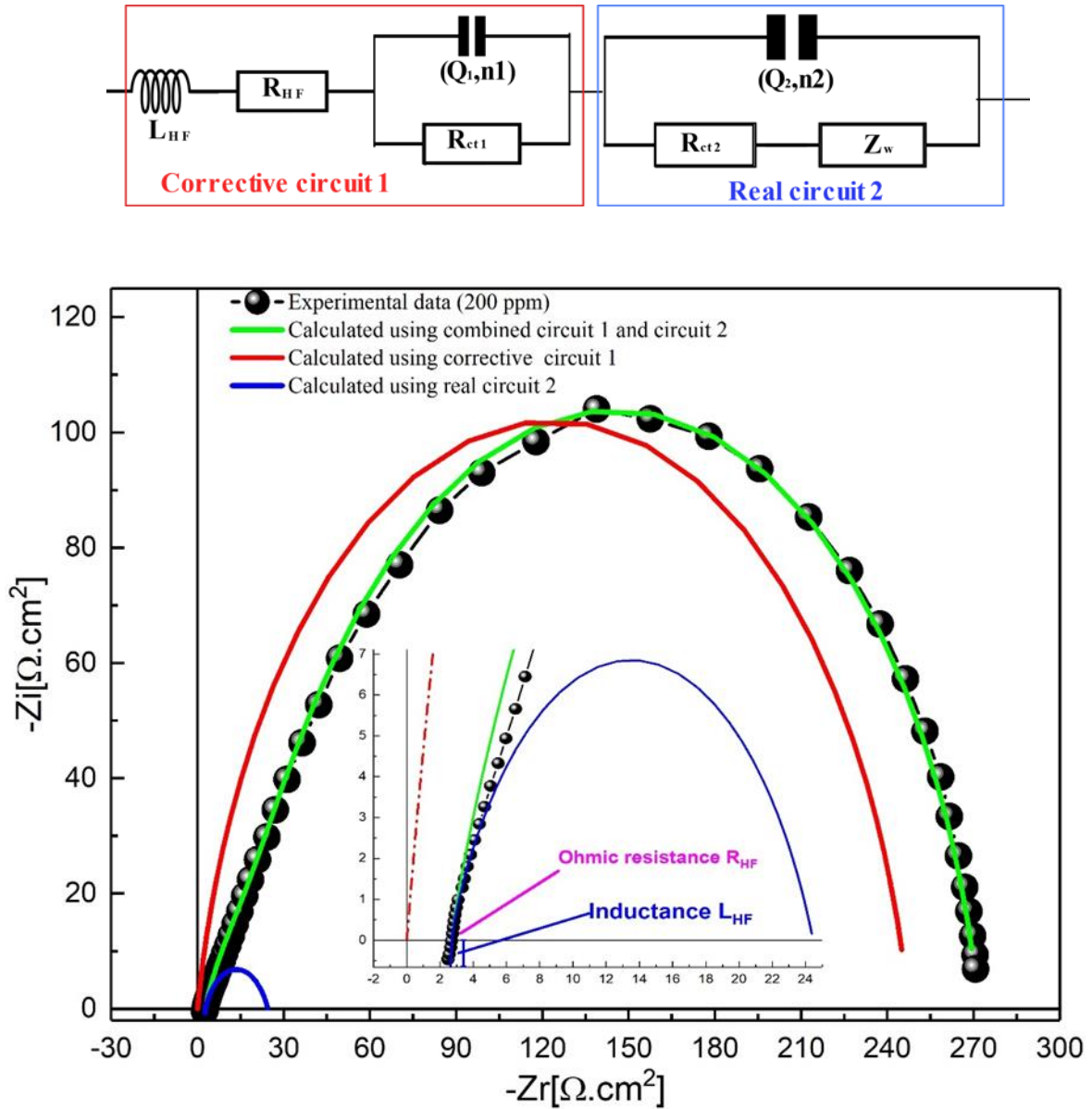


Figure V. 25 Données expérimentales ajustées pour 200 ppm de l'acier A516 Gr 70 étudiés avec LFDME dans 1M HCl avec circuit électrique équivalent (correctif et réel) utilisant les paramètres

$$(L_{HF} = 1.42 \times 10^{-6} \text{ H.cm}^2, R_{HF} = 2.57 \text{ } \Omega \text{cm}^2, R_{ct1} = 21.96 \text{ } \Omega \text{cm}^2 \\ Q_1 = 5.16 \times 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2}, n_1 = 0.72, R_{ct2} = 319.0 \text{ } \Omega \text{cm}^2, \sigma_{LF} = 1.54 \times 10^{-9} \text{ } \Omega \text{cm}^2 \text{Hz}^{-0.5}, \\ Q_2 = 2.11 \times 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2}, \text{ and } n_2 = 0.878).$$

Où Z_1 et Z_2 sont respectivement l'impédance correctrice et l'impédance réelle en haute fréquence. La CEE proposée est constituée d'une inductance représentant les pertes inductives des éléments métalliques de la cellule et des fils de connexion[61], d'une résistance ohmique R_{HF} due aux phénomènes parasites en solution, d'un circuit RC non linéaire (Q_1 et R_{ct1}) avec n_1

représentant la non-idéalité du circuit correcteur, et d'un circuit RC non linéaire ainsi que d'une impédance de Warburg, Q_2 et R_{ct2} (chacun étant démontré par le parallèle de la résistance de transfert de charge et un CPE représentant les réactions aux deux électrodes). Le paramètre n_2 représente la non-idéalité du circuit réel. En basse fréquence, l'impédance de Warburg, dans le cas idéal d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie, peut être exprimée comme [59] :

$$Z_w(j\omega) = \frac{\sigma_{LF}}{\sqrt{\omega}}(1-j) \quad (\text{V.22})$$

Où σ_{LF} est le coefficient de Warburg.

En utilisant la topologie du modèle décrit, le comportement observé en courant alternatif (CA) de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone peut être décrit avec précision à partir du circuit réel « 2 ». Cependant, le circuit « 1 » a été considéré comme un circuit correcteur en raison des phénomènes parasites aux hautes fréquences.

Par conséquent, l'approche considère toute la gamme de fréquences des caractéristiques complexes impédance-fréquence (Z-f) et en bonne concordance avec les expressions analytiques pour l'impédance équivalente aux données expérimentales (Z-f). Malgré le grand nombre de paramètres, l'ajustement réglable de neuf paramètres (L_{HF} , R_{HF} , R_{ct1} , Q_1 , n_1 , R_{ct2} , σ_{LF} , Q_2 , n_2) est extrait ensemble en une seule opération.

Dans la figure V. 27. Les données EIS expérimentales et calculées pour les deux circuits 1 et 2 (respectivement correctif et réel) et leur somme pour 200 ppm sont représentées. Les courbes correspondantes montrent un excellent accord entre le tracé des données enregistrées et la somme calculée des deux circuits. L'importance de l'utilisation de deux circuits séparés était de corriger la déviation observée dans les données enregistrées à haute fréquence, ce qui nous permet de proposer une meilleure CEE pour les données expérimentales EIS obtenues.

Tableau V.13. Paramètres d'ajustement du circuit équivalent2 (circuit réel) pour toutes les concentrations

C (mg L ⁻¹)	Rct2 (Ω cm ²)	Q ₂ ×10 ⁻⁴ (Ω ⁻¹ S ⁿ² cm ²)	n2	σ _{LF} Ω cm ² Hz ^{-0.5}	C _{dl} (μF cm ⁻²)	IE (%)	σ _{er} (%)	R2
0	151	2,11	0,945	3,55E-05	172,7		7,65	1,000
200	247	2,62	0,878	1,54E-09	179,1	39	4,53	1,000
400	319	4,21	0,86	4,13E-08	303,6	52,7	5,12	1,000
600	491	3,56	0,81	1,40E+00	236,5	69,3	5,53	1,000
800	589	3,28	0,753	2,96E+00	191,3	74,4	2,30	1,000
900	636	3,24	0,757	5,66E+00	195,1	76,3	5,98	1,000
1000	140	2,22	0,989	2,07E-11	213,6	8,08	6,81	1,000

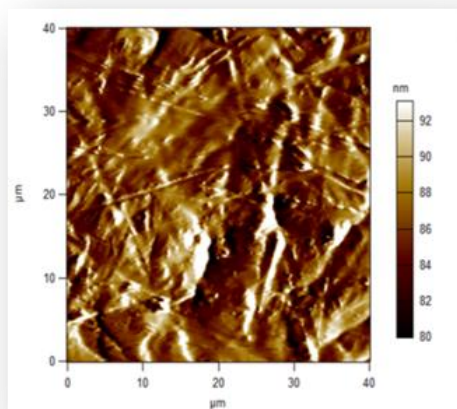
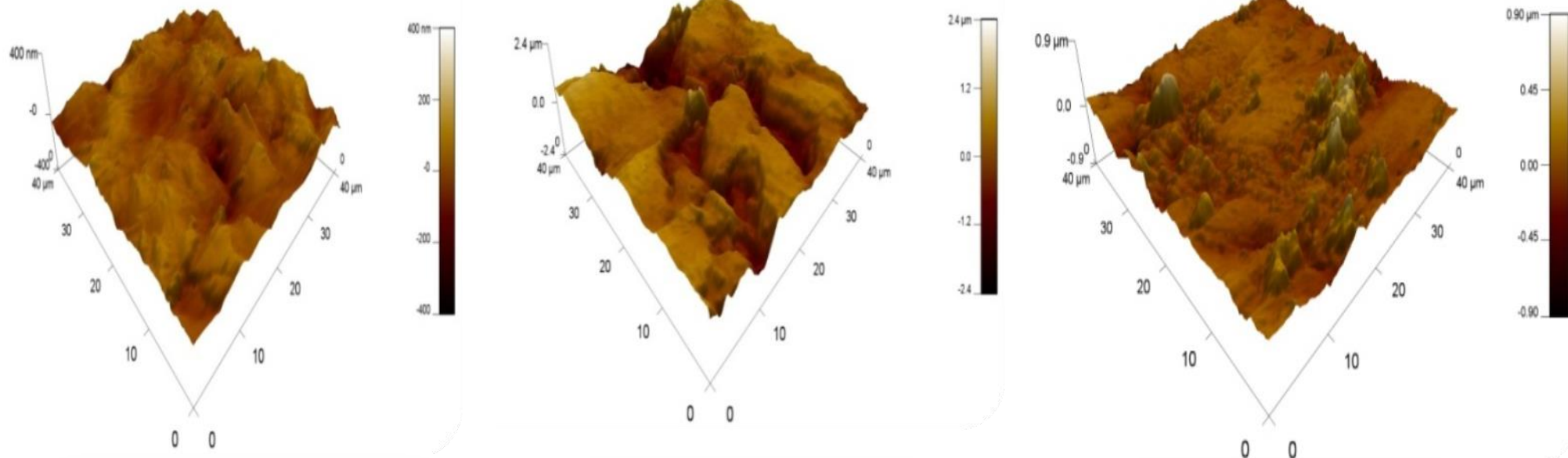
L'augmentation des valeurs (**Tableau V.13**) au fur et à mesure que les concentrations de LFMDE augmentent confirme l'amélioration de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique, due à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, en raison des hétéroatomes électronégatifs contenus dans l'extrait adsorbé sur la surface métallique électropositive, en raison de [62]. Considérant que l'état de charge de la surface métallique est déterminé par la valeur de $E_{\text{corr}} - E_q = 0$, où $E_q = 0$ de l'acier (Fer) est $-530 \text{ mV} / \text{SCE}$ dans une solution 1M HCl [53]. Alors que dans cette étude, la valeur mesurée de E_{corr} était de $-494.7 \text{ mV} / \text{SCE}$. Par conséquent, la surface de l'acier devrait être chargée positivement en raison de la valeur obtenue de $E_{\text{corr}} - E_q = 0 > 0$ [53],[43].

IV. 6. Études morphologiques de surface :

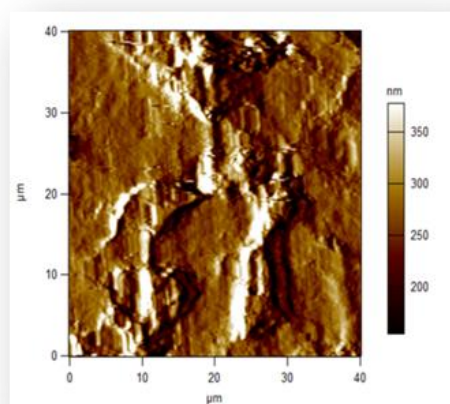
IV. 6. 1. Microscope à force atomique (AFM)

Les morphologies corrosives des aciers au carbone utilisés immergés dans une solution 1M HCl pendant 4h en présence et en absence de l'extrait DMLF ont été observées par AFM (Figure V.28). Les images de la surface du métal contiennent une quantité importante d'informations quantitatives concernant les changements de surface. Ces images montrent qu'avant l'immersion dans la solution acide, le substrat avait une surface suffisamment lisse pour réfléchir la lumière. D'un autre côté, lorsque le substrat a été immergé dans la solution agressive pendant 4h (Figure V.28 (b)) en l'absence de l'extrait DMLF, il a montré une surface corrodée. Alors qu'en présence de 900 ppm de l'extrait DMLF, la surface de l'acier devient plus régulière comme le montre la Figure V.28 (c). La surface de l'acier poli avait une rugosité moyenne de 40,42 nm après l'immersion dans la solution de test, l'hétérogénéité de surface la plus importante a été observée sur la surface de l'acier exposé à 1M HCl en l'absence de l'extrait DMLF Figure V.28 (b). D'après la vue 3D, de grandes vallées et des pics avec une rugosité moyenne qui a

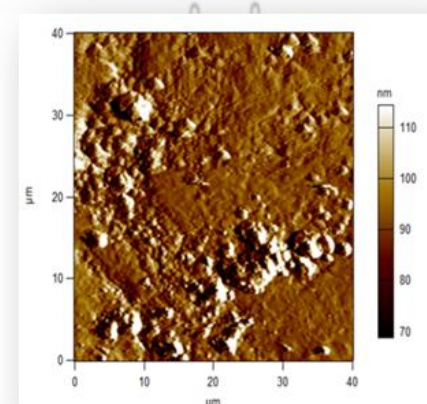
augmenté à 451,11 nm ont été observés pour le substrat immergé dans la solution 0 ppm, contrairement à la surface immergée dans la solution 900 ppm qui présentait beaucoup moins de dommages dus à la corrosion avec de petits pics, comme présenté dans la Figure V.28 (c). La diminution de la rugosité jusqu'à 90,91 nm, indique l'adsorption d'un film microscopique sur la surface de l'acier qui l'a protégé de l'attaque de la solution acide .



(a)



(b)



(c)

Figure V.26 Images AFM bi et tridimensionnelles du témoin A 516 Gr 70 CS (a), dans 1.0 M HCl sans inhibiteur (b) et dans 1.0 M HCl contenant 900 ppm de EDMLF (c).

Conclusion partiel

Les résultats obtenus par les différentes techniques, mènent aux conclusions suivantes :

- ✓ Les résultats obtenus par la méthode gravimétrique montrent que l'EDLF s'adsorbe bien à la surface de l'acier A 516 GR-70, d'après l'étude de l'isotherme d'adsorption, cette adsorption est de type physisorption [11].
- ✓ Les résultats électrochimiques montrent que :
 - Les paramètres cinétiques obtenus sont modifiés en présence de l'EDLF.
 - Le comportement de l'acier A 516 GR-70 dans la solution à 1M HCl est influencé par la concentration de l'EDLF car la densité de courant de corrosion diminue, par contre, la résistance de polarisation augmente, cela est confirmé par l'équation de Stern-Geary qui montre clairement que ces deux paramètres sont inversement proportionnels :

$$i_{corr} = \frac{\beta a \cdot \beta c}{2.303(\beta a + \beta c)} \frac{1}{R_p} \dots\dots\dots (IV.14)$$

- ✓ Il y a une bonne concordance des valeurs de taux de recouvrement obtenues à partir des trois méthodes (perte en masse, les courbes de polarisation et les courbes d'impédance électrochimique).
- ✓ L'utilisation d'un système de minimisation multidimensionnel fournit une meilleure CEE pour les données obtenues expérimentalement.
- ✓ Les images AFM bidimensionnelles et tridimensionnelles montrent une surface de A516 Gr 70 moins endommagée après l'ajout de EDLF, confirmant la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier par la diminution de la rugosité à 90,91 nm.

Références

- [1] Anon ASTM International, ASTM G5-94. Annual book of astm standards, vol. 3, 2nd edn, 1987. (astm 399 international, conshohocken). - Recherche Google
- [2] Anon ASTM International, ASTM G1-03. Annual book of astm standards , 2003, vol. 3, 2nd edn. (astm international, conshohocken). - Recherche Google
- [3] Anon P.B. Raja Et Al. Neolamarckia Cadamba Alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 m hcl media/ corrosion science 69 (2013) 292–301. - Recherche Google
- [4] Anon M. Lebrini Et Al., Corrosion inhibition of c38 steel in 1 m hydrochloric acid medium by alkaloides extract from oxandra aseckii plant, corr. sci, 2011, 53, 692. - Recherche Google
- [5] Anon S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh. Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of sida acuta for mild steel in 1 MH₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques ; arabian journal of chemistry (2011). - Recherche Google
- [6] Anon A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, mater. chem. phys, 2013, 141, 240 - Recherche Google
- [7] Anon A.S. Yaro, A.A. Khadom, R.K. Wael, Alex. Eng. J, 2013, 52, 129. - Recherche Google
- [8] Loto R T, Loto C and Oyedeko F 2020 Corrosion inhibition performance of celery, pomegranate and green tea extracts on mild steel in dilute sulphuric acid *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **872** 012051
- [9] Anon A. El Bribri, A. M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss; The use of euphorbia falcate extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution. materials chemistry and physics. 141 (2013) 240, 247. - Recherche Google
- [10] Anon Yaro AS, Khadom AA, Wael RK (2013) Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid. alex eng j 52:129-135 - Recherche Google
- [11] Anon Hamdy A, El-Gendy Nsh (2013) Thermodynamic, Adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibitor of carbon steel by henna extract in acid medium. egypt j petrol 22:17-25. - Recherche Google
- [12] Anon M.A. Deyab, S.S. A. El-Rehim, Journal of the taiwan institute of chemical engineers (2013) . - Recherche Google
- [13] Anon Singh AK, Quraishi MA. Effect of cefazolin on the corrosion of mild steel in hcl solution. corros sci 2010;52:152–60. - Recherche Google
- [14] Anon M.H. Hussin, M.J. Kassim / Materials chemistry and physics 125 (2011) 461–468. - Recherche Google
- [15] Anon A. Hamdy, Nsh El-Gendy, Egypt. J. Petr, 2013 ; 22, 17. - Recherche Google
- [16] Anon A. K. Singh, S. Mohapatra, And B. Pani, “Corrosion inhibition effect of aloe vera gel: gravimetric and electrochemical study,” journal of industrial and engineering chemistry vol. 33 pp. 288-297, 2016. - Recherche Google
- [17] Anon M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khyatkashani Et Al., “Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of punica granatum peel and main constituents,” mater. chem. phys, vol. 131, pp. 621-633, 2012. - Recherche Google
- [18] Anon S. A. Umoren, U. M. Eduok, M. M. Solomon Et Al., “Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of sida acuta for mild steel in 1 m h₂so₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques,” 2011. - Recherche Google
- [19] Anon A. Singh, V. K. Singh, And M. A. Quraishi, “Aqueous extract of kalmegh (a. paniculata) leaves as green inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution,” int. j. corros. , article in press, doi/10.1155/2010/275983. - Recherche Google
- [20] Anon O. Rodovici, “In proceedings of the 2nd european symposium of corrosion inhibitors,” ann. univ. ferrara (italie), vol. 178, 1965. - Recherche Google
- [21] Anon P. Bommersbach, “Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques,” thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de lyon, 2005. - Recherche Google
- [22] Anon L. N. Putilova, S. A. Balezin, And V. P. Barranik, “Metallic corrosion inhibitors,” new-york : pergamon press, vol. 196, 1960. - Recherche Google
- [23] Anon S. Papavinasam, “Journal of science and engineering, corrosion, nace international, houston, tx. , vol. 62-1, 2006. - Recherche Google
- [24] Anon L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, Mater. Lett. 61 (2007) 3287. - Recherche Google
- [25] Anon M. Lebrini Et Al. / Corrosion Science 53 (2011) 687–695. - Recherche Google
- [26] Anon M. Behpour Et Al. / Materials Chemistry And Physics 131 (2012) 621– 633. - Recherche Google

- [27] Pournazari S, Moayed M H and Rahimizadeh M 2013 In situ inhibitor synthesis from admixture of benzaldehyde and benzene-1, 2-diamine along with FeCl₃ catalyst as a new corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid *Corrosion science* **71** 20–31
- [28] Quraishi MA, Singh AK and Yadav DK Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. 114–22
- [29] Benahmed M, Djeddi N, Akkal S and Laouar H 2016 *Saccocalyx satureioides* as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution *International Journal of Industrial Chemistry* **7** 109–20
- [30] Anon E. Bayol Et Al./ *Actaphysico-Chimicasinica*, 2008, 24(12): 2236-2242. - Recherche Google
- [31] Anon Inhibition de la corrosion du fer Armco par le bromure de triphénylbenzyl phosphonium en milieu acide phosphorique
- [32] Anon P. Muthukrishnan Et Al. Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *lannea coromandelica* leaf. (2013), *arabian journal of chemistry*. - Recherche Google
- [33] Anon Experimental and Theoretical Studies of *Taxus Baccata* Alkaloid Extract as Eco-Friendly Anticorrosion for Carbon Steel in Acidic Solution | SpringerLink
- [34] Bobina M, Kellenberger A, Millet J-P, Muntean C and Vaszilcsin N 2013 Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor *Corrosion Science* **69** 389–95
- [35] Kumar K V, Pillai M S N and Thusnavis G R 2011 Seed extract of *Psidium guajava* as ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium *Journal of Materials Science & Technology* **27** 1143–9
- [36] Anon A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 253, 919-925 - Recherche Google
- [37] Anon F. Bentiss Et Al. / *Corrosion science* 42 (2000) 127-146. - Recherche Google
- [38] Anon Effect of carbon steel microstructure and molecular structure of two new schiff base compounds on inhibition performance in 1m hcl solution by eis, *mater.chem.phys.* 113(2009) 936-993. - Recherche Google
- [39] Anon A.Y.El-Etre ,Inhibition of corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root, *Materials Chemistry and Physics* 108(2008) 278-282. - Recherche Google
- [40] Anon E.E. Oguzie, C.K. Enenebeaku, C.O. Akalezi, S.C. Okoro, A.A. Ayuk, E.N. Ejike, Adsorption and corrosion-inhibiting effect of *Dacryodis edulis* extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media, *Journal of colloid and interface science* 349 (2010) 283–292. - Recherche Google
- [41] Anon “corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts,” *corros. sci.*, vol. 52, pp. 2341-2348, 2010. - Recherche Google
- [42] Chauhan A and Mittu B 2015 Phyto-Chemical Screening and Anti Listerial Activity of *Annona Muricata* (L) Leaf Extract
- [43] Deng S and Li X 2012 Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions *Corrosion Science* **55** 407–15
- [44] Anon Adsorption and corrosion-inhibiting effect of *Dacryodis edulis* extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media - ScienceDirect
- [45] Anon A new indole alkaloid, antioxidant and antibacterial activities of crude extracts from *Saccocalyx satureioides*: *Natural Product Research*: Vol 34, No 11
- [46] Nazeer A A, Shalabi K and Fouda A S 2015 Corrosion inhibition of carbon steel by Roselle extract in hydrochloric acid solution: electrochemical and surface study *Research on Chemical Intermediates* **41** 4833–50
- [47] Anon Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor
- [48] Anon Djeddi, N.; Benahmed, M.; Akkal, S.; Laouer, H.; Makhloufi, E.; Gherraf, N.: Study on methylene dichloride and butanolic extracts of *Reutera lutea* (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitions for carbon steel in HCl solution. *Res. Chem. Intermed.* 41(7), 4595–4616 (2015) - Recherche Google
- [49] Anon Zhang, Y W. S., Guo, X., Huang, H. (2008). <<Adsorption of chromium (III) on lignin>. *Bioresource Technology*, 99(16), 7709-7715. - Recherche Google
- [50] Anon García Sánchez, F.J.; Sánchez, F.J.G.; Ortiz-Conde, A.; Liou, J.J.: Parasitic series resistance-independent method for device-model parameter extraction. *IEE Proc. Circuits Devices Syst.* 143(1), 68 (1996) - Recherche Google
- [51] Singh A K, Mohapatra S and Pani B 2016 Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: Gravimetric and electrochemical study *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Complete* **288**–97
- [52] Moré J J 1978 The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory *Numerical Analysis Lecture Notes in Mathematics* ed G A Watson (Berlin, Heidelberg: Springer) pp 105–16
- [53] Deng S, Li X and Xie X 2014 Hydroxymethyl urea and 1, 3-bis (hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution *Corrosion Science* **80** 276–89

- [54] Pitchaipillai M, Raj K, Balasubramanian J and Periakaruppan P 2014 Benevolent behavior of *Kleina grandiflora* leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* **21** 1083–95
- [55] Faustin M, Maciuk A, Salvin P, Roos C and Lebrini M 2015 Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies *Corrosion Science* **92** 287–300
- [56] Hussin M H and Kassim M J 2011 The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl *Materials Chemistry and Physics* **125** 461–8
- [57] Faustin M, Maciuk A, Salvin P, Roos C and Lebrini M 2015 Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies *Corrosion Science* **92** 287–300
- [58] Hussin M H and Kassim M J 2011 The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl *Materials Chemistry and Physics* **125** 461–8
- [59] Grossi M and Riccò B 2017 Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: A review *Journal of sensors and sensor systems* **6** 303–25
- [60] Anon Mitigation of corrosion in petroleum oil well/tubing steel using pyrimidines as efficient corrosion inhibitor: Experimental and theoretical investigation - ScienceDirect
- [61] Oldenburger M, Beduerftig B, Gruhle A, Grismann F, Richter E, Findeisen R and Hintennach A 2019 Investigation of the low frequency Warburg impedance of Li-ion cells by frequency domain measurements *Journal of Energy Storage* **21** 272–80
- [62] Deng Q, Ding N-N, Wei X-L, Cai L, He X-P, Long Y-T, Chen G-R and Chen K 2012 Identification of diverse 1, 2, 3-triazole-connected benzyl glycoside-serine/threonine conjugates as potent corrosion inhibitors for mild steel in HCl *Corrosion science* **64** 64–73

Conclusion & Perspectives

Conclusion Générale

Lors de ce travail de thèse les travaux réalisés avaient pour objectif l'étude des phénomènes d'interface électrode /électrolyte par les techniques électrochimiques stationnaires et transitoires.

La première partie de ce travail s'articule autour de deux axes principaux :

- ✓ l'extraction de l'ionophore « lignine » à partir de Noyaux d'olives selon le protocole suivant : 10g dans (80 : 20) (éthanol/eau) pendant 72h avec un renouvellement du solvant toutes les 24h dans le but de l'utiliser dans d'élaborer d'un capteur électrochimique de type impedancémetrique sensible aux ions « Pb^{2+} » en milie aqueux et qui repose sur la modification d'une électrode plane en platine par le dépôt d'une membrane polymérique incorporant l'ionophore « lignine », polyvinyle de chlorure (polymère) et le dioctylphataltae (plastifiant), dont Les conditions de travail optimales sont comme suit : Masse de l'ionophore 10 mg, volume du dépôt de la membrane 5 μ l, volume de l'électrolyte support 100 ml KNO_3 1M , pH~5,6 , temps de séchage 30 minutes , température ambiante .
- ✓ L'identification des groupements fonctionnels de la lignine : groupement –OH, groupement R-O-R, groupement –CH₃, cycle aromatique (Phényle) de la lignine a été réalisée par spectroscopie FT-IR, RMN ¹H et HPLC.
- ✓ La caractérisation électrochimique de l'électrode modifiée a été réalisé par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les données de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été ajustées à l'aide du circuit équivalent standard de Randles, capacité en parallèle avec résistance de transfert. Le capteur présente une bonne sensibilité à l'ion Pb^{2+} avec Limite de détection approximativement $10^{-9,5}$ M, et un domaine de linéarité 10^{-9} - 10^{-5} M

Perspectives

Il sera intéressant d'utiliser la lignine pour fonctionnaliser d'autre type d'électrode à savoir or, graphite.... Malheureusement notre pays accuse un retard important dans ce domaine Surtout que le domaine des ISE est devenu

Très sophistiqué et de nombreuses conceptions d'ionophores ont été réalisées, à la fois par des chimistes analytiques et des chimistes organiciens, mais avec la nouvelle stratégie de startup Nous souhaitons mettre en œuvre et commercialisation d'un capteur électrochimique destiné à la détection ionique en milieu aqueux.

La seconde partie rentre dans le cadre de la lutte contre la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu acide 1M HCl et la valorisation des inhibiteurs extrait de la biodiversité Algérienne ; particulièrement l'extrait de plante *Lamium Flexuosum*.

L'inhibiteur a été testé par le biais des techniques électrochimiques stationnaires et transitoire respectivement : suivi du potentiel en circuit ouvert, courbes de polarisation linéaire et spectroscopie d'impédance électrochimique (spectre Nyquist Z).

L'étude mathématique par système de minimisation multidimensionnel et l'étude de surface par AFM nous a permis de démontrer que l'extrait possède de bonnes propriétés inhibitrices.

Les différents résultats obtenus ont permis de dégagés les points suivants :

- ✓ L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'extrait jusqu'à l'obtention d'un taux de recouvrement de 78.44 % à 900 ppm (20°C). « Concentration optimale ».
- ✓ La diminution de la vitesse de corrosion résulte de l'effet de bloquer les emplacements actifs sur la surface du métal par les molécules adsorbées de l'extrait.
- ✓ Le tracé des courbes de polarisations montre que l'extrait de la plante joue le rôle d'un inhibiteur mixte.
- ✓ L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de cet inhibiteur à la surface de l'acier est spontanée et suit le modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich.

- ✓ Les valeurs négatives de l'énergie libre confirment la spontanéité du processus d'adsorption.

Perspectives

Ce travail n'est qu'une brèche ouverte dans le sens de répondre et d'intégrer l'utilisation des inhibiteurs à base de produits vert dans l'industrie pour préserver l'environnement et les installations industrielles.

Il peut être complété par :

- Tester les autres extraits restant de cette plante et d'autres plantes pour avoir une efficacité meilleure.
- Cibler les aciers fortement touchés par la corrosion et étudier les paramètres influençant l'inhibition comme :
- Les conditions hydrodynamiques.
- L'acidité du milieu.

Les Articles



Electrochemical characterization of modified platinum electrode by using lignin from stone olive as ionophore

Hiba Mahfoud¹ · Karima Morakchi^{1,2} · Abdellah Hamel² · Amel Bendjama³ · Hayette Saifi⁴ · Robila Belghiche⁴

Received: 17 February 2021 / Accepted: 10 June 2021
© Iranian Chemical Society 2021

Abstract

In the present work, lignin was chosen as a green ionophore; it was extracted from olive stone and prepared with polyvinyl chloride (PVC) for the functionalization of platinum electrode. Modified electrode was used as an electrochemical device for Pb²⁺ detection. Lignin was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was investigated to study the response of the sensor; it shows a good sensitivity for Pb²⁺ with a detection limit around 10^{-9.5} M.

Keywords Pb²⁺ detection · Pollution · Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) · Lignin

Abbreviations

C_{dl} Double layer capacitance
R_{ct} Charge-transfer resistance
Z_w Warburg impedance
R_s Solution resistance

Introduction

Toxic heavy metals such as lead (Pb), mercury (Hg), cadmium (Cd), chromium (Cr), arsenic (As), zinc (Zn), copper (Cu), and nickel (Ni) are harmful to aquatic life and will cause a variety of diseases and disorders as they accumulate in the human body through the food chain [1]. Due to the contaminant impacts of various pollutants for the environment, development of the separation methods for selective and sensitive determination of these species in the environmental samples, especially water samples, is important [2].

The development of new strategies for the detection of heavy metals is essential [3–5].

During last years, ionophores extracted from natural materials are largest used to functionalize modified electrode for metallic ion detection. Lignin is a sustainable substance with very interesting ion-exchange properties making it as an adsorbent for heavy metal and new ligand for chemical sensors. Lignin is an abundant natural polymer present in lignocellulosic biomass (15–30% by weight), together with cellulose and hemicelluloses. [6] It is widely recognized that lignin is an amorphous phenolic polymer consisting of phenyl propane type fragments: p-coumaryl alcohol, sinapyl alcohol, and coniferyl alcohol [7, 8].

In the past decades, lignin has received considerable attention for adsorbing different kinds of organic and inorganic contaminants from water due to its unique physicochemical properties, biocompatibility, low cost, and abundance as well as the existence of active sites in its molecules [4]. Lignin is attracting much attention due to its potential as a renewable resource for the production of bio-based materials, fuels and chemicals, aromatics in particular. Macromolecular applications of this aromatic polymer include its use in polyurethane foams, phenol–formaldehyde resins, as dispersants or as additives for concrete and rubber [9]; for example, Kraft lignin has been explored as an additive or extender in thermoset systems, such as in polyurethane, phenol formaldehyde (PF), and epoxy thermosetting resins [10].

Impedimetric and amperometric sensors modified by Langmuir–Blodgett lignin films for the detection of copper, lead, cadmium, and humic substances were reported in [11,

✉ Karima Morakchi
morakchik@yahoo.fr

¹ Laboratory of Analytical Sciences, Materials and Environmental Ben M'Hidi University, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria

² Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Badji Mokhtar University, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria

³ Centre in Industrial Technologies - CRTI, P.O.Box 64, 16014 Cheraga, Algeria

⁴ Laboratory of Inorganic Materials Chemistry, Badji Mokhtar University, BP 12, 23000 Annaba, Algeria

12]. A great challenge in the area of heavy metal trace detection is the development of electrochemical techniques and devices which are user-friendly, robust, selective, with low detection limits and allowing fast analyses [13].

Electroactive surface modification by means of polymer deposition or electrodeposition represents a broad research field, leading to numerous papers every year. With respect to trace metals analysis, polymer films allow the immobilization on the electrode of a large number of ligands which may complex metal ions to be accumulated [14–16]. The polymers used for surface modification may be natural or prepared purposely by chemical synthesis [13].

In the present work, lignin was chosen as a green ionophore; it was extracted from olive stone and prepared with polyvinylchloride (PVC) for the functionalization of platinum electrode. Modified electrode was used as an electrochemical device for Pb^{2+} detection; however, it should be noted that several studies have used olive stones as heavy metal ion adsorbents. Olive stone in packed bed columns has been successfully applied in the removal of heavy metals from electroplating wastewaters containing Cr (VI), Cu (II) and Ni (II) [17]. Milled olive stones are evaluated as a biosorbent for the removal of heavy metals such as Cd (II), Cu (II), Pb (II) and Cr (VI) from aqueous effluents [18].

Experimental

Maceration and extraction

Olives were collected in the area of Mila, northeast Algeria. Olive stones were washed and dried in the oven at 40 °C, milled to a fine powder with an electric blender, sieving to different particle size 0.063/0.125/0.25/0.5 mm and stored in an airtight container at ambient temperature until extraction.

Maceration is an extractive technique that is conducted at room temperature consists to maintain plant material in prolonged contact with solvent to extract the active ingredients. In this work, we have applied extraction standard: ratio plant/solvent 10 g for 250 ml [19]. Such processes involve the use of conventional solvents like alcohols (methanol, ethanol), acetone, diethyl ether and ethyl acetate, often mixed with different proportions of water [20]. Here, 10 g was extracted in 8:2 water/ethanol for 72 h with renewal of solvent every 24 h; the sample was stored in the dark. The macerates were centrifuged, filtered, and evaporated using a rotary evaporator. Solid fraction obtained was then oven dried at 60 °C for 72 h; finally, extracts were stored at 4 °C.

A large number of research articles have been published dealing with the chemical composition of olives and olive oil. However, only a few studies have been dedicated to analyzing the components and uses of the olive stone. Cellulose,

hemicelluloses and lignin are the main components of this lignocellulosic biomass Table 1. [18].

Figure 1 shows the FT-IR spectra of lignin extracted from olive stone in the range of 4000–500 cm^{-1} . The OH-group stretching peak appears at 3425.78 cm^{-1} , and the C–H stretching peak appears at 2926.22 cm^{-1} . The C–H deformation in lignin appears at 1464.85 cm^{-1} , and the carbonyl stretching conjugated appears at 1743.21 cm^{-1} , 1242.16 cm^{-1} deformation guaiacyl units.

Preparation of the membrane

In this study, platinum electrode was used as transducer; the active surface is about 0.5 cm^2 . The electrode was cleaned in acetone for 10 min, followed by thorough rinsing with distilled water; the electrode is then air dried. 7 mg of lignin was dissolved in 1 ml of tetrahydrofuran and then mixed with polyvinyl chloride (polymer), dioctylphthalate (plasticizer) in the ratio, respectively, 63:30 w/w; 5 μl (optimal volume) of membrane was deposited on platinum electrode by using microsyringe of 100 μl then letting the modified platinum electrode dried under ambient conditions for 30 min Table 2.

Electrochemical measurements

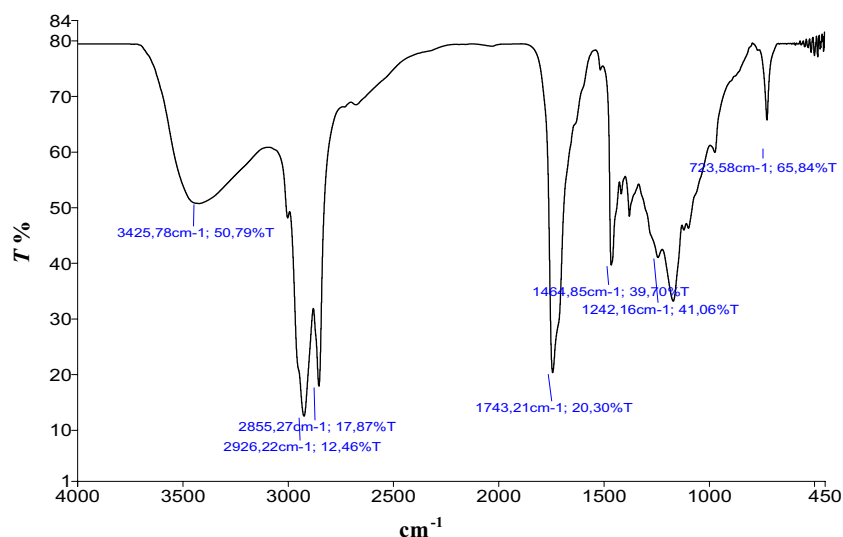
All the electrochemical experiments were performed with a “VoltaLab 40” controlled by a computer with the help of the software “Volta Master 4”. We used an electrochemical cell with three electrodes, modified platinum as the working electrode, Ag/AgCl /KCl as reference electrode and platinum plate as the auxiliary electrode; the measurements were performed in 100 ml electrolyte support (KNO_3 1 M) at pH ~ 5.6

Characterization by cyclic voltammetry

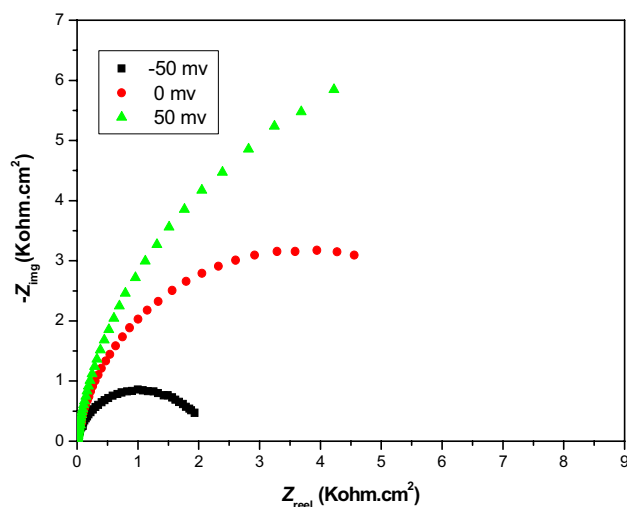
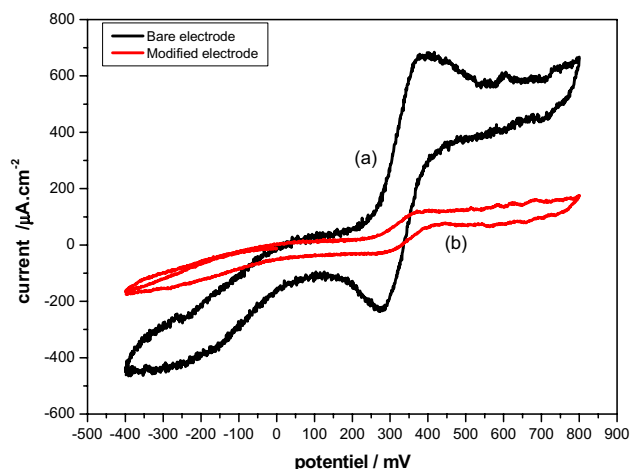
Bare platinum and modified electrode cyclic voltammograms are shown in Fig. 2. Measurements were performed in KNO_3 1 M with $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ redox mediator in potential range from – 0.4 to 0.8 V with a scan rate 100 mV /s; we can see two peaks appear at 0.278 V and 0.393 V, respectively, the cathodic (E_{pc}) and anodic (E_{pa}) characteristic of the

Table 1 Fiber composition of stone olive

Composition wt.%			
cellulose	hemicelluloses	lignin	references
29.9	28.1	27.7	[21]
33.5	24.5	23.1	[22]
27.1	32.2	40.4	[23]
36.4	26.8	26.0	[24]

Fig.1 FT-IR spectra of lignin extracted from olive stone**Table 2** The FT-IR bands observed in Kraft lignin [25]

O–H Stretching	3450~3400
C–H Stretching	2940~2820
C=O stretching unconjugated	1715~1710
C=O stretching conjugated	1675~1660
Aromatic ring Vibration	1605~1600
	1430~1425
Asymmetric C–H deformation)	1470~1460
symmetric C–H deformation)	1370~1365
Deformation syringyl units	1330~1325
Deformation guaiacyl units	1270~1275
C–H and C–O deformation	1085~1030

**Fig.3** Optimization of potential: – 50 mV, 0 mV, + 50 mV**Fig.2** Cyclic voltammograms in KNO_3 1 M, 10^{-3} M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$
a Bare electrode, b Modified electrode

oxidation–reduction of the redox couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ on bare platinum electrode Fig. 2a. Modified electrode exhibits a net decrease in the peak which identify non-faradaic process.

Impedance measurements

Impedance measurements were performed in the frequency range from 100 kHz to 100 mHz using a modulation voltage of 10 mV. The potential polarization used for these measurements was optimized, Fig. 3 illustrates Nyquist spectra Z under different polarization 0 mV, – 50 mV, + 50 mV vs Ag/AgCl, and the reduction of half-circle diameter was observed at a low potential – 50 mV followed by a decrease in Warburg impedance.

The Nyquist plot Z obtained for bare platinum and PVC–lignin membrane modified electrode are shown in Fig. 4. The diameter of half-circle is decreasing Fig. 4b with increase in charge–transfer resistance (R_{ct}), which confirms the slowing down of electron transfer to the electrode modified by the polymeric membrane. The Electrochemical Impedance Spectroscopy data were fitted using standard Randle's equivalent circuit Fig. 4c.

Coverage rate determination of modified electrode

The determination of coverage provides information on the morphology of the surface and the porosity of the

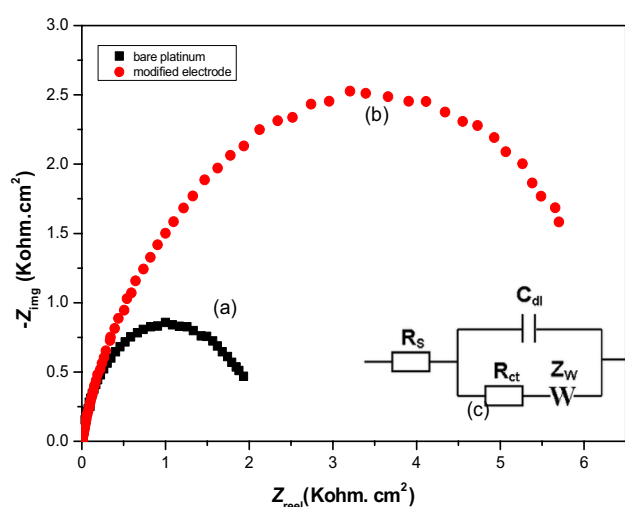


Fig.4 Nyquist Z : **a** Platinum bare. **b** Modified electrode. Inset: **c** Randle's equivalent circuit

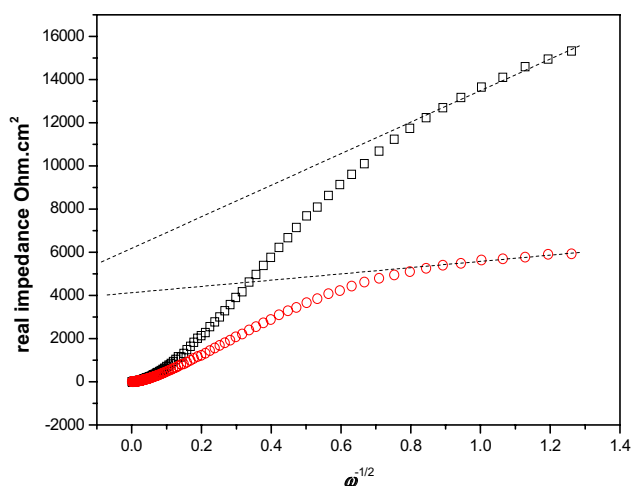


Fig.5 Determination of coverage rate of functionalized platinum electrode

sensing layer deposited on the electrode [26]. The impedance spectroscopy measurements were determined on bare platinum and functionalized electrode in the same experimental conditions described above. The real impedance Z was plotted as a function of the inverse square root of pulsation of sinusoidal excitation ($\omega^{-0.5}$) Fig. 5. EIS was used to determine the surface coverage of receptor film by using Eq. (1) [27, 28]:

$$\theta = 1 - \frac{R_{ct}(\text{Bare Electrode})}{R_{ct}(\text{Functionalized Electrode})} \quad (1)$$

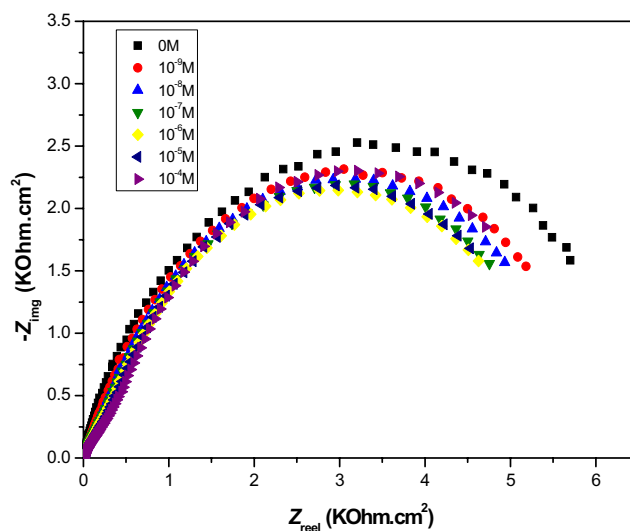


Fig.6 Nyquist plots in 1 M KNO_3 , at -0.5 V for the detection of different concentrations of Pb^{2+}

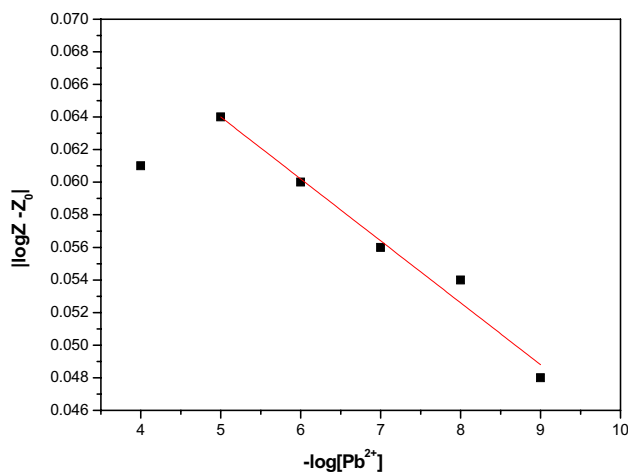


Fig.7 Plots of $|\log Z - Z_0|$ vs $-\log [\text{Pb}^{2+}]$ from 10^{-9} to 10^{-4} M. The response is nearly linear ($R^2 = 0.97$)

Table 3 Comparison with the reported works on Pb²⁺ detection

Metal ion	Functions grafted by diazonium salt	Functionalized materials	limit of detection (µg/l)	Ref
Pb ²⁺	Carboxylique	Carbone (SPE)	0.25	[31–33]
//	Carboxylique	Carbone (GCE) Or	0.52	[34]
Pb ²⁺	(SWCNTs/Biomass)	carbon electrode surfaces	10 ⁻⁸ M	[35]

By extrapolation in linear zone to the high frequencies, resistance of Randle's circuit was determined: charge-transfer resistance and electrolytic solution resistance [29]. For the functionalized platinum electrode, the coverage was determined to be 69%; however, we can conclude that PVC-lignin membrane is more or less compact and presents a few pores; this is due to the deposition method of polymeric membrane.

Detection of Pb²⁺ ions

Electrochemical impedance spectroscopy was applied to study the response of electrochemical sensor for Pb²⁺ ion detection; Fig. 6 shows the Nyquist graph in different concentration of the Pb²⁺ ion (10⁻⁹–10⁻⁴ M), and the experimental conditions were performed in frequency range of 100 mHz–100 kHz using modulation voltage of 10 mV, a potential – 50 mV vs reference electrode. At low frequency region, the values of R_{tc} was obtained by intercept of circular regression with the real axis on the Nyquist diagram. We note that R_{tc} decreases with the increase in the concentration of Pb²⁺ ions.

As the slope of the linear regression curve is a direct measure of sensitivity [30], we have plotted the calibration curve $\log Z - Z_0$ vs $-\log [Pb^{2+}]$ at a fixed excitation frequency (1 Hz), Fig. 7. The limit of detection was deduced by extrapolation with abscissa axis at 10^{-9.5} M.

Table 3 presents the recent published about Pb²⁺ detection; the comparison shows a low detection limit obtained with our electrode functionalized with the lignin membrane.

Conclusion

The using of lignin extracted from olive stone as a natural ionophore for the functionalization of platinum electrode was studied. Lignin was characterized by FT-IR spectroscopy. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was investigated to study the response of sensor, it shows a good sensitivity for Pb²⁺ with a detection limit about 10^{-9.5} M. The linear dynamic range of the sensor varies between 10⁻⁹ and 10⁻⁵ M.

References

- G. Yuanyuan G, Li.Zhili, , ACS. Sustain. Chem. Eng. **6**(5), 7181 (2018)
- M. Roushani, Z. Saedi, F. Hamdi, H.R. Rajabi, J. Iran. Chem. Soc. **15**, 2241 (2018)
- G. Aragay, A. Merkoçi, Electrochim. Acta. **84**, 49 (2012)
- L. Cui, J. Wu, H. Ju, Biosens. Bioelectron. **63**, 276 (2015)
- Z. Yanaz, H. Filik, R. Apak, Sens. Actuators B Chem. **147**, 15 (2010)
- V.K. Thakur, M.K. Thakur, P. Raghavan, M.R. Kessler, ACS. Sustain. Chem Eng. **2**, 1072 (2014)
- B.M. Upton, A.M. Kasko, Chem. Rev. **116**, 2275 (2016)
- J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen, Chem. Rev. **110**, 3552 (2010)
- J.W.J. Liu, H. Jiang and H.-Q. Yu, , RSC. Green. Chem. **17**, 4888 (2015)
- H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, Adv. Polym. Sci. **232**, 1 (2010)
- G.F.A.A.B.A.P.A.D.A.A.S.M.A.C.J.L. MartinsPereiraStracçalanoAntunesPasquiniCurveloFerreiraRiul Constatino, Sens. Actuators B Chem. **129**, 525 (2008)
- F.L. Leite, A. Firmino, C.E. Borato, L.H.C Mattoso L H C, W.T.L da Silva, O.N. Oliveira, , Waters. Synth. Met. **159**, 2333 (2009)
- L. Pujol, D. Evrard, K. Groenen-Serrano, M. Freyssinier, A. Ruffien- Cizsak, P. Gros, Front. chem. (2014). <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00019>
- M. Trojanowicz, Microchim. Acta. **143**, 75 (2003)
- M. El Kaoutit, ed A J Motheo (Rijeka: InTech) (2012)
- X. Li, Y. Wang, X. Yang, J. Chen, H. Fu, T. Cheng T, , Trends Anal. Chem. **39**, 163 (2012)
- M.A. Martín-Lara, M. Calero de Hocés, A. Ronda Gálvez, A. Pérez Muñoz, M.C. Trujillo Miranda, Water Sci. Technol. **73**, 2680 (2016)
- M.B. Amar, K. Walha, V. Salvadó, Int. J. Environ. res. **14**, 193 (2020)
- S. Osmić, S. Begić, V. Mičić, Z. Petrović, G. Avdi, Technologica. Acta. **11**, 1 (2019)
- E. Brglez Mojzer, M. Knez Hrnčič, M. Škerget, Z. Knez, B. Urban, Molecules **21**, 901 (2016)
- M. Cuevas, M. Saleh, J.F. García-Martín, S. Sánchez, Processes **8**, 195 (2020)
- G. Rodríguez, A. Lama, R. Rodríguez, A. Jiménez, R. Guillén, J. Fernández-Bolaños, Bioresour Technol. **99**, 5261 (2008)
- M.A. Martín-Lara, F. Hernández, M. Calero, G. Blázquez, G. Tenorio, Biochem. Eng. **44**, 151 (2009)
- J. Fernández-Bolaños, B. Felizón, A. Heredia, R. Rodríguez, R. Guillén, A. Jiménez, Bioresour. Technol. **79**, 53 (2001)
- F. G. Calvo-Flores, J. A. Dobado, J. I. García, F. J. Martín-Martínez. Wiley & Sons (2015)
- Z. Fredj, N.M. Nooredeen, S. Azzouzi, M. Ben Ali, M.N. Abbas, A. Errachid, Anal. Lett. **51**, 371 (2018)
- Y. Mourzina, Y. Vlasov, T. Yoshinobu, Y. Ermolenko, H. Iwasaki, T. Mai, A. Poghosian, Schöning M PreJuSER-39, 31197 Institut für Bio-und Chemosensoren (2003)
- K. Tokuda, T. Gueshi, H. Matsuda, J. Electroanalytical, Chem and Interfacial. Electrochemistry **102**, 41 (1979)

29. N. Sakly, M. Souiri, F.F. Romdhane, H.B. Ouada, N. Jazeffric Renault, *Mater. Sci. Eng.* **21**, 47 (2020)
30. Z. Xie, M.V.R. Raju, A.C. Stewart, M.H. Nantz, X.A. Fu, *RSC Adv.* **8**, 35618 (2018)
31. L. Fan, J. Chen, S. Zhu, M. Wang, G. Xu, *Electrochem. Commun.* **11**, 1823 (2009)
32. S. Bouden, A. Chaussé, S. Dorbes, O. El Tall, N. Bellakhal, M. Dachraoui, U.I.C. Vautrin, *Talanta*. **106**, 414 (2013)
33. S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chaussé, C. Ul, Vautrin, , *Electrochem. Commun.* **41**, 68 (2014)
34. J.P. Jasmin, C. Cannizzo, E. Dumas, A. Chaussé, *Electrochim. Acta.* **133**, 467 (2014)
35. M. Dali, K. Zinoubi, A. Chrouda, S. Abderrahmane, S. Cherrad, N.J. Jaffrezic-Renault, *Electro. chem.* **813**, 9 (2018)



Mathematical and Electrochemical Investigation of *Lamium flexuosum* Extract as Effective Corrosion Inhibitor for CS in Acidic Solution Using Multidimensional Minimization Program System

Hiba Mahfoud¹ · N. Rouag² · S. Boudiba³ · M. Benahmed^{4,5} · K. Morakchi¹ · S. Akkal⁶

Received: 27 August 2021 / Accepted: 26 December 2021
© King Fahd University of Petroleum & Minerals 2022

Abstract

Methylene dichloride extract of *Lamium flexuosum* was investigated as a corrosion inhibitor for carbon steel (CS) in a 1.0 M hydrochloric acid (HCl) solution at different temperatures. Weight loss, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy techniques were employed for this investigation. A multidimensional minimization program system (Levenberg Methods) was used in order to optimize the electrical equivalent circuit for experimental data. The obtained results show a good inhibition efficiency of the tested extract, which increased by increasing concentration and decreased while temperature rises. This extract acted as a mixed-type corrosion inhibitor reaching an efficiency value of 83.50% at 900 ppm. The adsorption of the extract on the CS surface was found to follow the Freundlich isotherm with a physisorption mode. The analysis of the surface morphology of the steel via atomic force microscope shows that in the absence of the extract, the obtained standard deviation was 40.42 nm, while in acidic solution large valleys and peaks with an average roughness of 451.11 nm were observed. However, in the presence of the investigated extract (LFMDE), much fewer corrosion damages with small peaks were noticed at 90.91 nm, indicating that the adsorption of microscopically thin film on the CS surface prevented the hydrochloric acid solution attack.

Keywords Carbon steel · *Lamium flexuosum* · Corrosion inhibition · Levenberg methods · Surface morphology · Inhibition efficiency

✉ Hiba Mahfoud
mahfoud.hiba@univ-oeb.dz
N. Rouag
nrrouag19@gmail.com
S. Boudiba
sameh.boudiba@univ-tebessa.dz
M. Benahmed
riad43200@yahoo.fr
K. Morakchi
morakchik@yahoo.fr
S. Akkal
Salah4dz@yahoo.fr

- 1 Analytical Science Materials and Environment Laboratory (ASME), Larbi Ben M'Hidi University, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria
- 2 Optoelectronics and Components Laboratory, Institute of Optics and Precision Mechanics, Setif-1 University (UFAS), Sétif, Algeria
- 3 Department of Matters Science, Larbi Tebessi University, Constantine Road, 12002 Tebessa, Algeria

1 Introduction

Due to its excellent properties such as its high structural and mechanical strength, and especially its low cost, carbon steel is commonly used for various industrial and engineering applications [1]. This wide use makes it highly vulnerable to corrosion, particularly in aggressive mediums.

To overcome this problem, which is harmful to both environment and the economy, different means are employed as the use of inhibitor products. As is it known, the majority of the used inhibitors in industries are synthetic due

- 4 Molecules Bioactive and Application Laboratory (LMBA), Laarbi Tbessi University, Constantine Road, 12002 Tebessa, Algeria
- 5 Department of Matters Science, Larbi Ben M'Hidi University, 04000 Oum El Bouaghi, Algeria
- 6 Phytochemistry, Physicochemical and Biological Analyses Laboratory (LPPBA), Mentouri University, Ain el Bey Road, 25000 Constantine, Algeria



to the presence of heteroatoms in their backbone such as nitrogen, oxygen, sulfur, and conjugated double bonds, usually responsible for excellent protection against corrosion in acidic medium [2, 3]. Nevertheless, the major problems associated with most of these products are their high toxicity toward the environment and human beings, as well as their expensive cost of production. In order to avoid such disadvantages, it is required to develop eco-friendly corrosion inhibitors at a lower cost.

One of the issues that have attracted more attention in recent years is natural products [4] which have been used to inhibit corrosion in acid solutions, such as the extracts of *Lanneacorom andelica* [5], *Ginkgo* leaves [6], *Saccocalyx satureioides* [7], *Reutera lutea* [8], *Bupleurum lancifolium* [9] *Taxus baccata* [10] *Echium italicum* L. [11, 12].

Such interesting results were obtained because plant extracts contained in their skeleton plenty of heterocyclic compounds with heteroatoms.

Lamium flexuosum, which belongs to the Lamiaceae family, is a plant that grows spontaneously over a large area in the high mountains of Algeria (Djurdjura, Babors, el Hodna, and el Aurès) [13, 14]. This plant is extensively used in different traditional preparations to treat some disorders: urinary, gastric (diarrhea and constipation), and also cough and cold. Moreover, *Lamium flexuosum* is very effective as topical healing against varicose veins, wounds, and other skin damage [15, 16]. This wide use is due to the variety of metabolites such as Total phenols, Flavonoids, Tannins Gallic, Anthocyanins, Mucilages, steroids and terpenes, and reducing compounds. It is to highlight also that *Lamium flexuosum* does not contain just metabolites, but also a high amount of minerals like: Ca^{+2} ($720 \pm 5.67 \text{ mg kg}^{-1}$), Mg^{+2} ($275 \pm 3.11 \text{ mg kg}^{-1}$), phosphate ($332 \pm 2.16 \text{ mg kg}^{-1}$), K^{+} ($3420 \pm 6.01 \text{ mg kg}^{-1}$), Na^{+} ($5600 \pm 6.17 \text{ mg kg}^{-1}$), zinc ($1.30 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($3.60 \pm 0.4 \text{ mg kg}^{-1}$), Mn ($5.0 \pm 0.31 \text{ mg kg}^{-1}$), Fe^{+3} ($172.88 \pm 2.05 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($0.04 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$), Ni ($0.043 \pm 0.001 \text{ mg kg}^{-1}$), Co ($0.017 \pm 0.004 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd ($<0.002 \pm 0.001$), S^{-} ($30,728 \pm 8.29 \text{ mg kg}^{-1}$), Se ($0.038 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$), and As ($<0.001 \pm 0.001 \text{ mg kg}^{-1}$) [16].

In the context of looking after new corrosion inhibitors of natural origin from one side, and since this plant has never been studied as a corrosion inhibitor, and in order to well understand the mechanism of corrosion inhibition, this contribution aims to employ *Lamium flexuosum* as a corrosion inhibitor for carbon steel (CS) A 516 Gr 70, against hydrochloric acid (1 M HCl) solution. For these purposes, various techniques such as weight loss measurements, polarization curves, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used. In addition, a multidimensional minimization system program was used to boost this investigation and to optimize the EEC for the recorded EIS data.

2 Experimental

2.1 Material

Corrosion tests were performed on coupons of carbon steel (CS) A 516 GR-70 containing 1.2% Mg, 0.25% Si, 0.035% S, 0.035% P, 0.28% C and Fe balance. Cylindrical samples of 1.5 cm length and a diameter of 1 cm were used for weight loss measurements. For the electrochemical experiments, specimens were encapsulated in epoxy resin leaving an exposed area of 1.5 cm^2 . For both gravimetric and electrochemical measurements, a pretreatment of each specimen surface was carried out using emery paper of 400–2000 grit, rinsing with distilled water then acetone.

2.2 Preparation of Plant Extract

The preparation of the tested extract was conducted according to the operating protocol described in the literature [17–19].

After drying, the plant material was grounded and macerated in methanol (70%) for 24 h at room temperature. The hydro-alcoholic solution was evaporated under a vacuum, and then, the residue was dissolved in boiling water and kept overnight. After filtration, the solution was subjected to liquid–liquid extraction using CH_2Cl_2 , to give after removing the solvent LFMDE.

2.3 Aggressive Solution

The aggressive solution was prepared from analytical reagent (AR)-grade, 37% HCl (Merck) using distilled water. Different concentrations ranging from 200 to 900 ppm of the studied LFMDE were tested.

3 Experimental Methods

3.1 Electrochemical Tests

The electrochemical study was carried out using a computer-controlled instrument, Voltalab—PGZ 301 with Voltmaster (ver 7.0.8) software. This potentiostat was attached to a conventional three electrodes glass cell. A saturated calomel (SCE), platinum electrodes were used as a reference and auxiliary electrodes, and the carbon steel A 516 GR-70 was used as the working electrode. In all experiments, the carbon steel electrode was immersed in test solution at open circuit potential for 1 h. Each polarization curve was recorded at a sweep rate of 1 mV s^{-1} and the potential was started from (-250 up to $+250 \text{ mV}$) versus open circuit potential.

Electrochemical impedance spectroscopy tests were carried out, using a signal with an amplitude of 10 mV in a

frequency range of 100 kHz–100 MHz. Each experiment was repeated in triplicate to ensure the reproducibility of the data.

3.2 Weight Loss Measurements

Before starting the weight loss measurements, it is essential in the first step to optimize the suitable immersion time of the investigated steel (A 516 Gr-70) for corrosion tests. For that purpose, the following experiment was performed: several CS samples were totally immersed in an aerated 1 M HCl solution during different periods ranging, from 3 to 20 h and 30 min. The corrosion rate was calculated by the following equation [6, 20]:

$$W_{\text{corr}}^{\circ} = \frac{\Delta m}{(S.t)} \tag{1}$$

Hence: W_{corr}° is the corrosion rate, Δm is the mass loss in mg, S (cm^2) is the surface area of the sample, t (h) is the samples immersion time in corrosive solution, The obtained results are reported in Fig. 6.

After this estimation, the weight loss measurements were performed in the same manner in glass beakers holding 100 mL of various test solutions (different concentrations of inhibitor). After total immersion in the acidic solution for 4 h at 293–323 K, the CS specimens were taken out, washed with a bristle brush under running water in order to remove the corroded product, dried, and reweighed accurately using an electronic analytical balance. To guarantee the reproducibility, each experiment was repeated at least three times, and average value was noted.

4 Results and Discussion

4.1 Electrochemical Impedance Spectroscopy

The corrosion inhibition processes are widely investigated by electrochemical impedance spectroscopy. The advantage of this method is that both polarization and double layer capacitance values can be obtained in the same measurements [21]. Figure 1 illustrates the Nyquist plots of CS in 1 M HCl without and with different concentrations (200–900 ppm) of LFMDE at 293 K. The dashed line is the calculated Nyquist plot fitted using a simple model [2]. The analytical expression of the equivalent impedance is given as:

$$Z = R_S + \frac{1}{R_p^{-1} + Q(i\omega)^n} \tag{2}$$

where R_S represents the solution resistance, R_p denotes the charge-transfer resistance, and a CPE instead of a pure capacitor represents the interfacial capacitance Q , related to

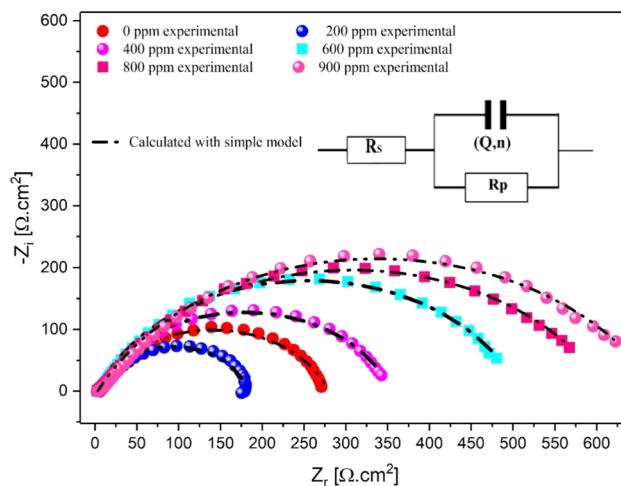


Fig. 1 Calculated and experimental Nyquist plots of CS in 1 M HCl with and without LFMDE

the interfacial capacitance C_{dl} when a non-ideal frequency response is present, according to the following equation [10]:

$$C_{dl} = R_p^{\frac{1-n}{n}} Q^{\frac{1}{n}} \tag{3}$$

Using the least squares as a maximum likelihood estimator, we have got as the sum of the squares:

$$S = \sum_{j=1}^n \left(\frac{|Z_{\text{exp}}| - |Z_{\text{cal}}|}{|Z_{\text{cal}}|} \right)^2 \tag{4}$$

where Z_{exp} is the experimental value, Z_{cal} is the fitted value of the current, given by Eq. (2) and n is the number of measurement points.

The aim of the optimization is to minimize the quadratic error S (Eq. 4) with respect to a set of parameters θ , where θ stands for all free fitting parameters R_S, R_p, Q, n which are used for characterizing the Nyquist plot $-Z_i = f(Z_r)$ curve. For minimizing the sum of the squares, it is necessary to solve Eq. (5):

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = 0 \tag{5}$$

The result gotten from this optimization is an optimum set of studied model parameters. Many fitting algorithms can be applied, like the quasi-Newton, the conjugate-gradient, and the Levenberg–Marquardt algorithm, etc. [22]. All these methods need an initial guess, and the way of generating an initial guess is very important for the proper choice of the first starting values and so that the fitting algorithms do not diverge. To have an idea of the starting values, the used parameters are those obtained from Table 1. In this work, only results obtained by the multidimensional minimization system program "Levenberg Methods" are presented as it

Table 1 Calculated electrochemical impedance parameters of CS in 1 M HCl for various concentrations of LFMDE (0–1000 ppm)

C (mg L ⁻¹)	R_s (Ω cm ²)	R_p (Ω cm ²)	$Q \times 10^{-4}$ (Ω^{-1} S ⁿ cm ²)	C_{dl} (μ F cm ²)	IE%	N	σ_{er} %	R2
0	5.58	177	2.05	127		0.874	20.8	0.998
200	2.48	276	2.8	144	35.6	0.794	26.2	0.99
400	2.99	352	4.09	254	49.4	0.802	29.9	0.99
600	2.86	505	3.63	229	64.7	0.787	29.6	0.99
800	2.81	610	3.41	191	70.8	0.729	25.8	0.99
900	3.19	670	3.31	188	73.4	0.726	33.1	0.99
1000	6.05	178	2.07	132	0.172	0.879	17.8	0.99

gives the best possible quality of fit [23, 24]. Since impedance is a complex number dependent on the frequency, a double optimization occurs simultaneously.

In order to evaluate properly the quality of the fit, the standard deviation σ_{er} is used with respect to experimental and calculated data [25]:

$$\sigma_{er} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|Z_{exp_i}| - |Z_{cal_i}|}{|Z_{cal_i}|} \right)^2} \quad (6)$$

For each equation, Z_{exp_i} and Z_{cal_i} are the experimental and fitted impedance values, n is the number of measurement points for both real and imaginary parts. To approximate how model fit well the data, the used parameter R2 [26] is given by:

$$R2 = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^n (|Z_{exp_i}| - |Z_{cal_i}|)^2}{\sum_{i=1}^n (|Z_{exp_i}| - \text{mean}(|Z_{exp}|))^2} \right) \quad (7)$$

In this equation, the modulus of complex numbers is used in order to optimize simultaneously both imaginary and real parts in these calculations using Eq. (2).

Table 1 represents the calculated parameters based on electrochemical impedance spectroscopy registered data of the CS in 1 M HCl for the range of (0–1000 ppm) LFMDE concentrations.

From the first look at Fig. 1, it can be noted that the capacitive loops are not perfect semicircles, which is often referred to a frequency dispersion as a consequence of the roughness and inhomogeneity of the electrode surface [4, 27, 28]. Via the inspection of Table 1 data, the addition of plant extract to the aggressive solution causes an increase in the diameter of the loops, involving the augmentation of R_{ct} and consequently the decrease in C_{dl} , which indicates the adsorption of the inhibitor molecules on the metal surface [27, 28]. The highest inhibition efficiency was achieved

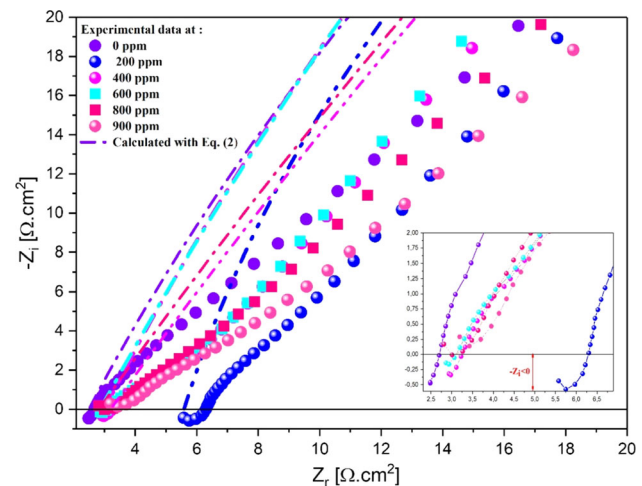


Fig. 2 Calculated impedance using Eq. (2) with high frequency range of experimental Nyquist plots of carbon steel in 1 M HCl with and without LFMDE

at 900 ppm (73.4%). The inhibition efficiency (IE%) values were calculated using the following relation [29, 30]:

$$IE = \frac{R'_p - R_p}{R'_p} \times 100 \quad (8)$$

where R_p and R'_p are the polarizations resistances in the absence and presence of the inhibitor, respectively.

Even though the good values of σ_{er} and R2 close to 1 in Table 1 indicate that the obtained model via Eq. (2) fit well the experimental data. Unfortunately, it does not explain the divergence observed at high frequencies between the experimental and calculated curves as shown in Fig. 2.

Figure 2 shows a little deviation at high frequency range which gave a sort of two-semi circles and back to literature [31] that can be modeled by the parallel of charge transfer resistance and CPE, indicating the reactions at both electrodes. Nevertheless, for low frequencies, the plots show a small diffusion explained by limited electroactive substances

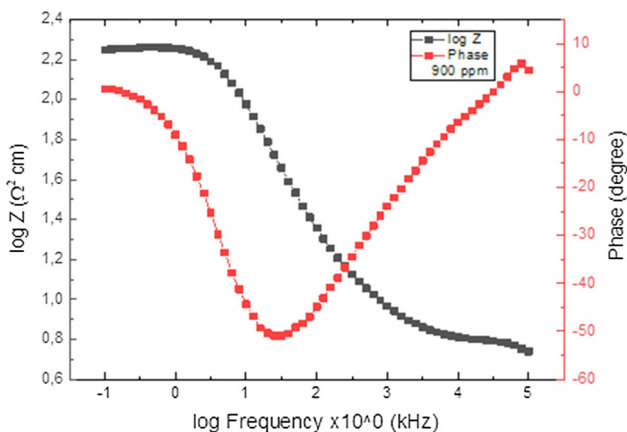


Fig. 3 Bode plot for CS A516 Gr-70 in 1.0 M HCl with the addition of 900 ppm of LFMDE

[31] (that can be noticed for all concentrations as revealed in Fig. 1). Moreover, Fig. 2 displays the values of $-Z_i < 0$ that have been recorded at the high frequency range for certain concentrations (0–600 ppm), signifying the inductive behavior of CS resulting from metal losses and connecting wires [27].

The Bode plots (Fig. 3) can show a simple one-time-constant model. Such behavior is usually due to a relaxation effect resulting from the inhibitor’s adsorption on the steel surface. The increase in the low-frequency impedance modulation values is also attributed to the adsorption of inhibitor molecules on the CS surface [32].

4.2 Optimization Method and Proposed Electrical Circuit

The presence of that little deviation at high frequencies as shown in Fig. 2 lead us to propose a new model that can precisely simulate the obtained results, and an EEC of two electrical circuits rather than a single one as exhibited in Fig. 4 was obtained [31]. This figure shows the region of the contribution of each circuit in parallel with frequencies.

The analytical expression of the equivalent impedance of this circuit is given as follows:

$$Z = Z_1 + Z_2 = \left[R_{HF} + iL_{HF}\omega + \frac{1}{R_{ct1}^{-1} + Q_1(i\omega)^{n1}} \right] + \left[\left(\frac{1}{R_{ct2} + Z_W} \right) + Q_2(i\omega)^{n2} \right]^{-1} \tag{9}$$

where Z_1 and Z_2 are, respectively, the corrective and real impedance in the high frequency. The proposed EEC consist of an inductance L_{HF} representing the inductive losses of metallic elements in the cell and connecting wires [33], an

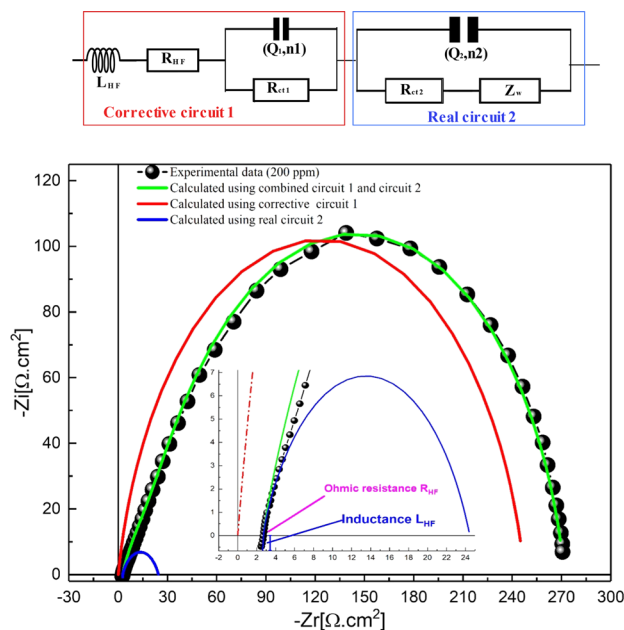


Fig. 4 Fitted experimental data for 200 ppm of CS studied with LFDME in 1 M HCl with equivalent electrical circuit (corrective and real) using parameters ($L_{HF} = 1.42 \times 10^{-6}$ H cm², $R_{HF} = 2.57$ Ω cm², $R_{ct1} = 21.96$ Ω cm², $Q_1 = 5.16 \times 10^{-4}$ Ω⁻¹ Sⁿ cm⁻², $n_1 = 0.72$, $R_{ct2} = 319.0$ Ω cm², $\sigma_{LF} = 1.54 \times 10^{-9}$ Ω cm² Hz^{-0.5}, $Q_2 = 2.11 \times 10^{-4}$ Ω⁻¹ Sⁿ cm⁻², and $n_2 = 0.878$)

ohmic resistance R_{HF} resulting from parasites phenomena in solution, a nonlinear RC circuit (Q_1 and R_{ct1}) with n_1 representing the non-ideality of the corrective circuit, and a nonlinear RC circuit as well as a Warburg impedance Z_W , Q_2 and R_{ct2} (each demonstrated by the parallel of charge transfer resistance and a CPE signifying the reactions at both electrodes). The parameter n_2 represent the non-ideality of the real circuit. In low frequency, the Warburg impedance, in the ideal case of a diffusion layer with infinite thickness, can be expressed with the subsequent equation [31]:

$$Z_W(j\omega) = \frac{\sigma_{LF}}{\sqrt{\omega}}(1 - j) \tag{10}$$

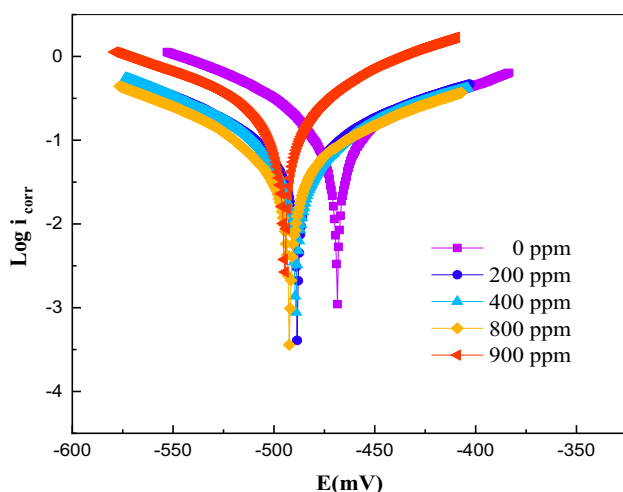
where σ_{LF} is the Warburg coefficient.

Using the depicted model topology, the observed alternative current (AC) behavior of the corrosion inhibition of CS can be described accurately from the real circuit 2. However, the circuit 1 was considered as a corrective one due to parasitic phenomena at higher frequencies.

Hence, the approach considers the entire frequency range of the complex impedance–frequency (Z - f) characteristics and fits the analytical expressions for equivalent impedance to the experimental (Z - f) data. Despite the large number of parameters, the adjustable fits of nine parameters (L_{HF} , R_{HF} , R_{ct1} , Q_1 , n_1 , R_{ct2} , σ_{LF} , Q_2 , n_2) are extracted together in single operation.

Table 2 Fitted parameters of equivalent circuit 2 (real circuit) for all tested concentrations

C (mg L ⁻¹)	R_{ct2} (Ω cm ²)	$Q_2 \times 10^{-4}$ (Ω^{-1} S n ² cm ²)	n_2	σ_{LF} (Ω cm ² Hz ^{-0.5})	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	IE (%)	σ_{er} (%)	R2
0	151	2.11	0.945	3.55E-05	172.7	–	7.65	1.000
200	247	2.62	0.878	1.54E-09	179.1	39	4.53	1.000
400	319	4.21	0.86	4.13E-08	303.6	52.7	5.12	1.000
600	491	3.56	0.81	1.40E+00	236.5	69.3	5.53	1.000
800	589	3.28	0.753	2.96E+00	191.3	74.4	2.30	1.000
900	636	3.24	0.757	5.66E+00	195.1	76.3	5.98	1.000
1000	140	2.22	0.989	2.07E-11	213.6	8.08	6.81	1.000

**Fig. 5** Potentiodynamic polarization curves for CS in 1 M HCl with and without LFMDE addition

In Fig. 4, EIS experimental and calculated data for both circuits 1 and 2 (respectively corrective and real) and their sum for 200 ppm are depicted. The corresponding curves show an excellent agreement between the recorded data plot and the calculated sum of both circuits. The importance of using two separated circuits was to correct the deviation observed in recorded data at high frequency range, which allow proposing a better EEC for EIS experimental data.

The rise in the R_{ct2} values (Table 2) as the LFMDE concentrations increases confirms the enhancement of the inhibitor adsorption onto the metal surface, due to the augmentation in the electrical double layer thickness, owing to electronegative heteroatoms contained in the extract adsorbed on the electropositive metal surface, because of $E_{corr} - E_q > 0$ [34]. Considering that the charge state of the metal surface is determined by the value of $E_{corr} - E_q = 0$, where $E_q = 0$ of the steel (Iron) is -530 mV/SCE in 1 M HCl solution [34]. While in this study, the measured value of E_{corr} was -494.7 mV/SCE. Consequently, the surface of the steel should be positively

charged because of the obtained value of $E_{corr} - E_q = 0 > 0$ [25, 34].

4.3 Potentiodynamic Polarization Study

Figure 5 represents the potentiodynamic polarization curves for CS in 1 M HCl solution without and with different concentration of LFMDE. This figure demonstrates the suppression of both cathodic and anodic reactions with the addition of the inhibitor suggesting that the plant extract retarded the hydrogen evolution reaction besides the inhibition of the anodic dissolution.

The decrease in the current density with increasing concentration of plant extract indicates that the inhibitor molecules are adsorbed on the metal surface, which explains that the adsorbed inhibitor creates a protective film that functions as a physical barrier to restrict diffusion of ions to/from the electrode surface, hence retard the corrosion process [35]. The respective kinetic parameters such as corrosion potential (E_{corr}), corrosion density (i_{corr}), cathodic and anodic Tafel slopes (β_c , β_a), polarization resistance (R_p) and inhibition efficiency (η) are given in Table 3.

The inhibition efficiency (η) was calculated using the following equation:

$$\eta(\%) = \left(\frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \right) \times 100 \quad (11)$$

i_{corr}° and i_{corr} represent the corrosion current density values in the absence and the presence of inhibitor, respectively.

The examination of Table 3 revealed that, in the presence of the plant extract, E_{corr} shifted to more negative values in the range of 40–60 mV, suggesting that it is a mixed type of inhibitor [36]. Furthermore, the values of β_a and β_c shown in Table 2 did not increase or decrease in a regular manner, indicating the mixed mode of inhibition [37].

Table 3 Polarization parameters and corresponding inhibition efficiency for corrosion of CS in 1 M HCl containing different concentrations of LFMDE

Conc. (mg L ⁻¹)	-E _{corr} (mV/SCE)	i _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a (mV Dec ⁻¹)	-β _c (mV Dec ⁻¹)	IE (%)
0	468.4	0.3314	213.6	118.7	-
200	488.14	0.1868	189.5	129.1	43.63
400	489.71	0.11903	174.3	126.4	64.08
800	492.6	0.0829	83.8	104.9	74.92
900	493.9	0.06905	123.2	110.1	79.16

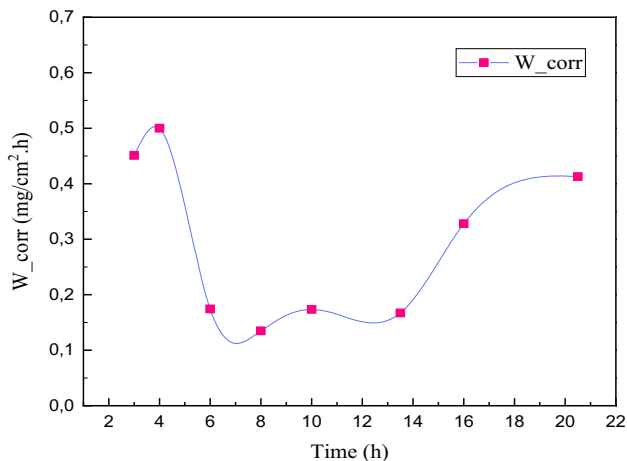


Fig. 6 Variation of corrosion rates during time

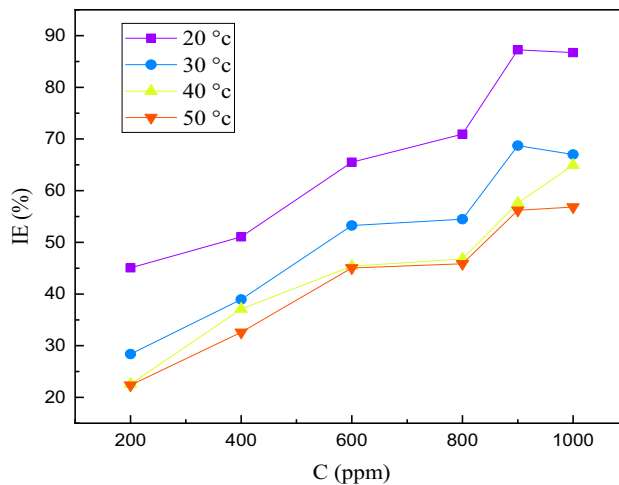


Fig. 7 Effect of temperature and different concentrations of LFMDE on the inhibition efficiency

4.4 Weight Loss Measurements

4.4.1 Optimization of the Immersion Time for Corrosion Tests

Figure 6 shows the evolution of the corrosion rate of (A516 Gr-70) steel in 1 M HCl solution, depending on the immersion time. It can be seen that the corrosion rate becomes maximal after four hours of immersion, reaching a value of 0.5 mg cm⁻² h.

The inspection of Fig. 6 revealed that the corrosion rate decreased while increasing inhibitor concentration at each temperature. This behavior suggests that a protective film of inhibitor was formed on the CS surface and rise with the inhibitor concentration [38]. It is also observed that rising temperature leads to a decrease in inhibition efficiency suggesting a physical adsorption of inhibitor molecules on the metal surface [34].

Figures 7 show the impact of imposed different temperatures on the inhibition efficiency of LFMDE.

4.4.2 Adsorption Isotherm

In agreement with previous studies in literature, the effective inhibition constituents in the plant extracts are organic molecules and the inhibiting action was due to their adsorp-

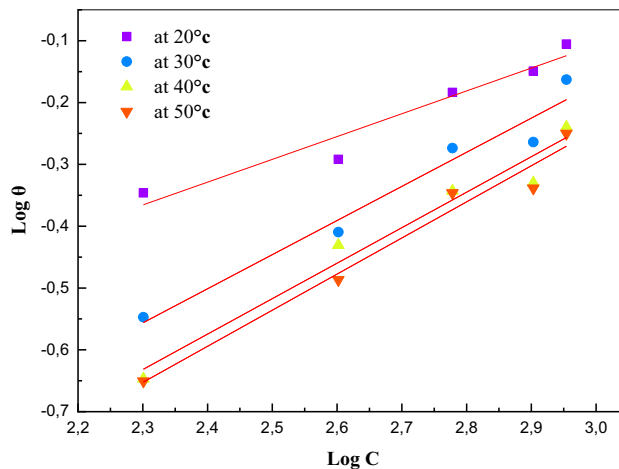


Fig. 8 Opted Freundlich adsorption isotherm for LFMDE on CS surface

tion onto the surface through heteroatom's, aromatic rings and conjugated double bands present in their molecular structures [39]. In order to clarify the nature and the strength of the adsorption, the experimental data were fitted to various isotherms such as Langmuir, Temkin, Frumkin and Freundlich. It was found that the experimental data fit well with Freundlich adsorption isotherm.

Table 4 Standard thermodynamic parameters of LFMDE adsorption for 1 M HCl solution

T (°K)	K_{ads} (L mg ⁻¹)	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
293	0.057	- 26.68	- 60.9	- 116.8
303	0.015	- 24.235		- 121
313	0.0112	- 24.269		- 117
323	0.01008	- 24.768		- 111.8

Table 5 Activation parameters of CS dissolution in acidic solution in the presence and the absence of LFMDE

C (ppm)	Activation parameters		
	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
0	85.31	82.752	34.29
200	94.23	91.67	60.30
400	93.19	90.63	55.59
600	97.69	95.13	68.21
800	101.455	98.90	79.96
900	104.606	102.05	87.88

According to this isotherm $\log \theta$ is related to inhibitor concentration $\log C$ by equation:

$$\log \theta = \log K + \alpha \log C \quad (12)$$

where C is the concentration of the inhibitor, K is the adsorptive equilibrium constant, α is a constant and θ is the surface coverage.

The linear regression parameters between $\log \theta$ and $\log C$ for the plant extract at the studied temperature range are shown in Fig. 8. These results show that all linear correlation coefficients (R^2) are most close to unity suggesting that the adsorption of the inhibitor onto the steel surface obeyed Freundlich adsorption isotherm.

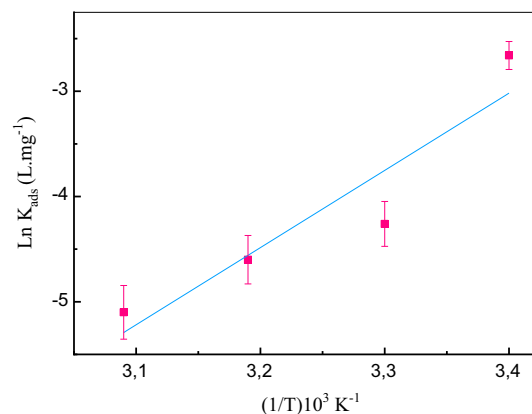
As shown in Table 3, the values of adsorptive equilibrium constant (K_{ads}), extracted from the intercept of $\log \theta = f(\log C)$, decrease with increasing temperature, which may be attributed to the desorption of inhibitor components at higher temperature [25].

The equilibrium constant of adsorption (K_{ads}) is also related to the standard adsorption energy ($\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$) by Eq. (15) [38].

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -RT \ln(k_{\text{ads}}C) \quad (13)$$

where K_{ads} the constant of the adsorption, C is the concentration of water in solution (ppm) equals to 10^6 , R is the universal gas constant and T is the absolute temperature.

Table 5 regroup all thermodynamic parameters values. Based on literature, the values of $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ around -20 kJ mol⁻¹ or less negative are associated with physisorption while those of -40 kJ mol⁻¹ or more negative involve

**Fig. 9** Straight line of $\ln K_{\text{ads}}$ versus $\frac{1}{T}$

chemisorption behavior [5]. In the present study, the $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ values calculated for plant extract are in the surrounding area of -20 kJ mol⁻¹. The negative value of $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ suggests the spontaneity of the adsorption process and stability of the adsorbed layer on the metal surface [40]. Considering the value of $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$, the physisorption adsorption mechanism of inhibitor is confirmed and the adsorptive film has electrostatic character [41].

To understand the adsorption process of inhibitor on steel/solution interface, thermodynamic parameters are too important. The standard adsorption enthalpy ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$) could be calculated from Van't Hoff equation:

$$\ln k_{\text{ads}} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{RT} + A \quad (14)$$

where A is the constant of integration and $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ is the heat of adsorption (Table 4).

Figure 9 presents a straight line of $\ln K_{\text{ads}}$ versus $\frac{1}{T}$. The slope of this line gives the values of $\left(\frac{-\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{R}\right)$, from which $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ was calculated and was found to be -60.9 kJ mol⁻¹. The negative value of $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ indicates that the inhibitor adsorption is an exothermic process [8], meaning that the adsorption of the extract is favored at low temperatures.

The entropy of the extract adsorption $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ can be calculated using the relation given as follows:

$$\Delta S_{\text{ads}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} - \Delta G_{\text{ads}}^{\circ}}{T} \quad (15)$$

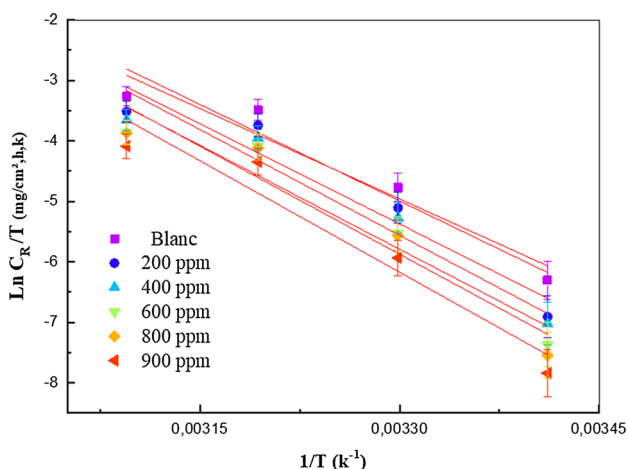


Fig. 10 Arrhenius plots for the corrosion rate of CS in 1 M HCl with and without LFMDE presence

The negative values of the entropy suggest that the adsorption is coupled with a decrease in the disorder of the system due to the adsorption of the inhibitor onto the steel surface [42].

4.4.3 Activation Parameters of Corrosion Process

The dependence of the corrosion current density on the temperature can be expressed by the Arrhenius equation given as follows [5]:

$$\ln C_R = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \tag{16}$$

where C_R , is the corrosion rate of the metal, $\ln A$ is the pre-exponential factor, E_a is the apparent activation energy of the corrosion process, R is the universal gas constant and T is the absolute temperature.

Figure 10 shows the plot of $\ln C_R$ against the reciprocal temperature ($1/T$) for CS in 1 M HCl solution in the absence and the presence of the plant extract. The apparent activation energy of the extract at optimum concentration was calculated from the slope of the plots ($-\frac{E_a}{R}$).

Table 5 shows that the values of E_a in 1 M HCl containing inhibitors are higher than that for uninhibited solution indicating that the inhibitory action of inhibitor for CS corrosion in HCl medium occurs via physisorption [38].

The former conclusion is confirmed by the decrease in inhibition efficiency with increasing temperature also a corresponding increase in corrosion rates which occur due to the fact that greater area of metal is exposed to the aggressive environment [42]. The enthalpy and entropy of activation

Table 6 AFM parameters

Parameters	Carbon steel state		
	Carbon steel witness (a)	CS in 1.0 M HCl (b)	CS in 1.0 M HCl containing 900 ppm LFMDE (c)
Number of points	65,536	65,536	65,536
Average	- 0.000 m	- 0.000 m	0.000 m
Standard deviation	40.415 nm	451.114 nm	90.908 nm
Max	129.675 nm	998.338 nm	567.419 nm
Min	- 201.866 nm	- 2.251 μ m	- 339.608 nm
RMS	40.415 nm	451.110 nm	90.908 nm
Average deviation	32.599 nm	349.441 nm	62.160 nm
Skew	- 0.494 nan	- 1.09 nan	1.34 nan
Kurtosis	0.338 nan	1.55 nan	5.23 nan
Percent XY	100% 0%	100% 0%	100% 0%
Surface area	1601.6 μ m ² nan μ m ²	1709.5 μ m ² nan μ m ²	1619.9 μ m ²
Area percent	0.1015% nan %	6.841% nan %	1.241%
Volume	- 0.0 μ m ³ nan μ m ³	- 0.0 μ m ³ nan μ m ³	0.0 μ m ³

(ΔH_a , ΔS_a) were calculated from the transition state Eq. (15) [10].

$$C_R = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \tag{17}$$

where C_R is the corrosion rate, h is the Planck's constant, N is Avogadro's number, R is the gas constant, T is the absolute temperature, ΔH_a is the enthalpy of activation and ΔS_a is the entropy of activation.

Figure 9 shows a plot of $\ln \frac{C_R}{T}$ versus $\frac{1}{T}$ for the free and inhibited solution. The straight lines were obtained with a slope of $-\frac{\Delta H_a}{R}$ and an intercept of $\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \Delta S_a$.

The plot of $\ln (C_R/T)$ versus ($1/T$) gives a straight line (Fig. 10) with a slope of $-\frac{\Delta H_a}{RT}$ and an intercept of $\left(\ln \frac{R}{NAh} + \frac{\Delta S_a}{R}\right)$, from which the values of ΔS_a and ΔH_a were calculated, as listed in Table 5. For both systems, the positive sign of the enthalpies reflects the endothermic nature of the dissolution process [43–45]. The ΔS_a values given in Table 5 are positive and increased in the presence of the extracts. This behavior can be explained by the replacement of water molecules adsorbed on the metal surface by those of the extract [46] causing an increase in the disorder of the LFMDE molecules which stabilize during the formation of the metal/adsorbed species complex [7, 46]. The evolution of

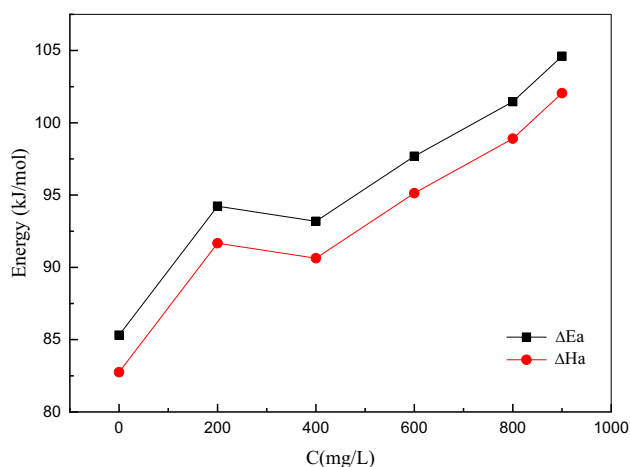


Fig. 11 Variation of ΔE_a and ΔH_a versus LFMDE concentration

these energies is shown in Fig. 11, where the variation of ΔE_a and ΔH is according to the concentration of the LFMDE.

4.5 Surface Morphological Studies

4.5.1 Atomic Force Microscope (AFM)

The corrosive morphologies of the used CS immersed in a 1 M HCl solution for 4 h in the presence and the absence of LFMDE were observed by AFM (Fig. 12). The metal surface images hold an important amount of quantitative information regarding the surfaces changes. These images show that

before the immersion in the acidic solution, the substrate had a surface sufficiently smooth to reflect light. From the other side, when the substrate was immersed in the aggressive solution for 4 h (Fig. 12b) in the absence of the LFMDE it displayed a corroded surface. While in the presence of 900 ppm of LFMDE, the CS surface becomes more even as seen in Fig. 12c. The polished steel surface had an average roughness of 40.42 nm after immersion in the test solution, and the most sizeable surface heterogeneity was observed on the surface of CS exposed to 1 M HCl in the absence of LFMDE Fig. 12b. From the 3D view, large valleys and peaks with an average roughness that increased to 451.11 nm were observed for the substrate immersed in 0 ppm solution, unlike the surface immersed in 900 ppm solution that had much fewer corrosion damages with small peaks as presented in Fig. 12c. The roughness decrease going to 90.91 nm, indicates the adsorption of a microscopically thin film on the CS surface which protected it from the acidic solution attack.

5 Conclusion

The inhibition efficiency of A 516 Gr 70 CS against 1 M HCl solution rise with concentrations increase in the investigated extract to reach 79.16% of inhibition efficiency and decreases with rising temperature.

The thermodynamic study shows that the tested inhibitor was physically adsorbed on the CS in a spontaneous manner following the Freundlich adsorption isotherm.

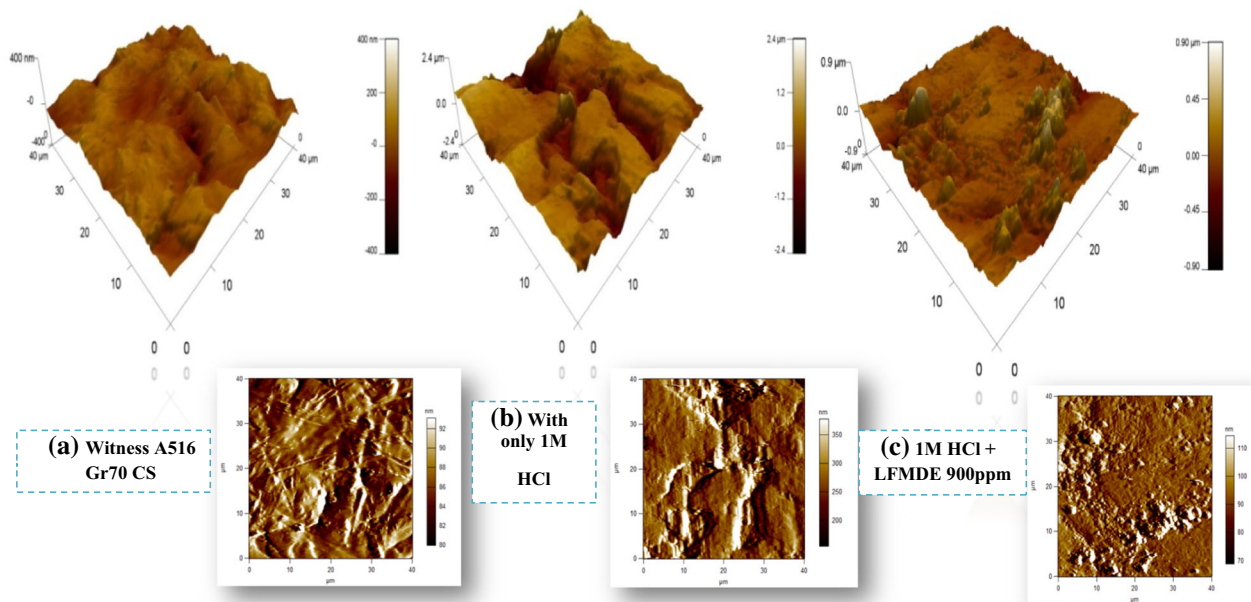


Fig. 12 AFM two- and three-dimensional images of A 516 Gr 70 CS witness (a), in 1.0 M HCl without inhibitor (b) and in 1.0 M HCl containing 900 ppm LFMDE (c)

The activation apparent energy linked to the dissolution of metal increase in the presence of the used LFMDE.

Potentiodynamic polarization measurements show that the LFMDE acts as a mixed-type inhibitor.

All employed techniques indicate that this extract acts as an efficient corrosion inhibitor.

The use of a multidimensional minimization system provides a better EEC for the experimentally obtained data.

AFM two- and three-dimensional images show a less damaged CS surface after the LFMDE addition, confirming the formation of a protective film on the surface via the decrease in the roughness to 90.91 nm.

Acknowledgements The authors sincerely appreciate the Algerian ministry of Higher Education and Scientific research for their financial support. We also would like to thank the whole crew of Tebessa University for their contributions to this research.

Declarations

Conflict of interest The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Yaro, A.S.; Khadom, A.A.; Wael, R.K.: Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid. *Alex. Eng. J.* **52**(1), 129–135 (2013)
2. Djeddi, N.; Benahmed, M.; Akkal, S.; Laouer, H.; Makhloufi, E.; Gherraf, N.: Study on methylene dichloride and butanolic extracts of *Reutera lutea* (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitions for carbon steel in HCl solution. *Res. Chem. Intermed.* **41**(7), 4595–4616 (2015)
3. Moallem, Z.; Danaee, I.; Eskandari, H.: Corrosion inhibition and adsorption behavior of gentian violet on AISI 4130 alloy steel in HCl solution. *Trans. Indian Inst. Met.* **67**(6), 817–825 (2014)
4. Pitchaipillai, M.; Raj, K.; Balasubramanian, J.; Periakaruppan, P.: Benevolent behavior of *Kleinia grandiflora* leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **21**(11), 1083–1095 (2014)
5. Muthukrishnan, P.; Jeyaprabha, B.; Prakash, P.: Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion. *Arab. J. Chem.* **10**, S2343–S2354 (2017)
6. Li, X.; Deng, S.; Fu, H.; Xie, X.: Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H₃PO₄ solution. *Corros. Sci.* **78**, 29–42 (2014)
7. Benahmed, M.; Djeddi, N.; Akkal, S.; Laouar, H.: Saccocalyx saturoioides as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution. *Int. J. Ind. Chem.* **7**(2), 109–120 (2016)
8. Desimone, M.P.; Gordillo, G.; Simison, S.N.: The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution. *Corros. Sci.* **53**(12), 4033–4043 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.009>
9. Benahmed, M.; Selatnia, I.; Achouri, A.; Laouer, H.; Gherraf, N.; Akkal, S.: Steel corrosion inhibition by *Bupleurum lancifolium* (Apiaceae) extract in acid solution. *Trans. Indian Inst. Met.* **68**(3), 393–401 (2015)
10. Hanini, K.; Merzoug, B.; Boudiba, S.; Selatnia, I.; Laouer, H.; Akkal, S.: Influence of different polyphenol extracts of *Taxus baccata* on the corrosion process and their effect as additives in electrodeposition. *Sustain. Chem. Pharm.* **14**, 100189 (2019)
11. Boudiba, S.; Hanini, K.; Selatnia, I.; Saouane, A.; Hioun, S.; Benahmed, M.: Experimental, theoretical and mathematical studies of *Echium italicum* L. extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium. *Mater. Res. Express* **6**(8), 086546 (2019). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab194f>
12. Experimental and Theoretical Studies of *Taxus baccata* Alkaloid Extract as Eco-Friendly Anticorrosion for Carbon Steel in Acidic Solution. SpringerLink. <https://doi.org/10.1134/S2070205120060118>. consulté le 14 Oct 2021
13. Quezel, P.; Santa, S.; Schotter, O.: Nouvelle flore de l'algerie et des régions désertiques méridionales, vol. II, 1963^e éd. Centre National de la recherche scientifique, Paris
14. Quézel, P. (1926–2015): Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris (1962)
15. In vivo anti-inflammatory and antinociceptive actions of some *Lamium* species - ScienceDirect. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037887410800189X>. consulté le 26 Sept 2021
16. Evaluation of solvent influence on phytochemical content and antioxidant activities of two Algerian endemic taxa: *Stachys marrubiifolia* Viv. and *Lamium flexuosum* Ten. (Lamiaceae) - ScienceDirect. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1876382020314487>. consulté le 26 Sept 2021
17. Beddiar, H. et al.: Chemical composition, anti-quorum sensing, enzyme inhibitory, and antioxidant properties of phenolic extracts of *Clinopodium nepeta* L. Kuntze. *Plants* **10**(9), 9 (2021). <https://doi.org/10.3390/plants10091955>
18. Karima, H.; et al.: Corrosion inhibition impact of *Pyracantha coccinea* M. Roem extracts and their use as additives in zinc electroplating: coating morphology, electrochemical and weight loss investigations. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **121**, 337–348 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.007>
19. Mahfoud, H.; Morakchi, K.; Hamel, A.; Bendjama, A.; Saifi, H.; Belgliche, R.: Electrochemical characterization of modified platinum electrode by using lignin from stone olive as ionophore. *J. Iran. Chem. Soc.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02317-6>
20. Mathematical Relationship Based on Experimental Data, for Corrosion Inhibition Mechanism of Phenolic Compounds Obtained from *Echium italicum* L. IntechOpen. <https://www.intechopen.com/online-first/78154>. consulté le 11 Dec 2021
21. Bobina, M.; Kellenberger, A.; Millet, J.-P.; Muntean, C.; Vaszilcsin, N.: Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of L-histidine as corrosion inhibitor. *Corros. Sci.* **69**, 389–395 (2013)
22. García Sánchez, F.J.; Sánchez, F.J.G.; Ortiz-Conde, A.; Liou, J.J.: Parasitic series resistance-independent method for device-model parameter extraction. *IEE Proc. Circuits Devices Syst.* **143**(1), 68 (1996)
23. Zhou, Q.; Yao, W.; Wu, W.; Li, X.; Zhu, Z.; Gildenblat, G.: Parameter extraction for the PSP MOSFET model by the combination of genetic and Levenberg-Marquardt algorithms. In: 2009 IEEE International Conference on Microelectronic Test Structures, pp. 137–142 (2009). <https://doi.org/10.1109/ICMTS.2009.4814627>
24. The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory. SpringerLink. <https://link.springer.com/chapter/10.1007%2FBFB0067700>. consulté le 12 Oct 2021
25. Deng, S.; Li, X.; Xie, X.: Hydroxymethyl urea and 1, 3-bis (hydroxymethyl) urea as corrosion inhibitors for steel in HCl solution. *Corros. Sci.* **80**, 276–289 (2014)
26. Rouag, N.; Ouennoughi, Z.; Rommel, M.; Murakami, K.; Frey, L.: Current conduction mechanism of MIS devices using multidimen-



- sional minimization system program. *Microelectron. Reliab.* **55**(7), 1028–1034 (2015)
27. Faustin, M.; Maciuk, A.; Salvin, P.; Roos, C.; Lebrini, M.: Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies. *Corros. Sci.* **92**, 287–300 (2015)
28. Hussin, M.H.; Kassim, M.J.: The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl. *Mater. Chem. Phys.* **125**(3), 461–468 (2011)
29. Sehmi, A.; Ouici, H.B.; Guendouzi, A.; Ferhat, M.; Benali, O.; Boudjellal, F.: Corrosion inhibition of mild steel by newly synthesized pyrazole carboxamide derivatives in HCl acid medium: experimental and theoretical studies. *J. Electrochem. Soc.* **167**(15), 155508 (2020). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abab25>
30. Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H₂SO₄ solution by *Thapsia villosa* extracts. SpringerLink. <https://doi.org/10.1007/s40090-016-0094-8>. consulté le 11 Oct 2021
31. Grossi, M.; Riccò, B.: Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review. *J. Sens. Syst.* **6**(2), 303–325 (2017)
32. Mitigation of corrosion in petroleum oil well/tubing steel using pyrimidines as efficient corrosion inhibitor: Experimental and theoretical investigation - ScienceDirect. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352492820328737>. consulté le 08 Dec 2021
33. Oldenburger, M.; et al.: Investigation of the low frequency Warburg impedance of Li-ion cells by frequency domain measurements. *J. Energy Storage* **21**, 272–280 (2019)
34. Deng, S.; Li, X.: Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions. *Corros. Sci.* **55**, 407–415 (2012)
35. Abboud, Y.; et al.: Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution using pomegranate leave extracts. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **51**(8), 557–565 (2016)
36. Singh, A.K.; Mohapatra, S.; Pani, B.: Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: gravimetric and electrochemical study. *J. Ind. Eng. Chem.* **33**, 288–297 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.10.014>
37. Jacob, K.S.; Parameswaran, G.: Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone. *Corros. Sci.* **52**(1), 224–228 (2010)
38. Ramya, K.; Mohan, R.; Anupama, K.K.; Joseph, A.: Electrochemical and theoretical studies on the synergistic interaction and corrosion inhibition of alkyl benzimidazoles and thiosemicarbazide pair on mild steel in hydrochloric acid. *Mater. Chem. Phys.* **149**, 632–647 (2015)
39. Rochdi, A.; Touir, R.; El Bakri, M.; Touhami, M.E.; Bakkali, S.; Mernari, B.: Protection of low carbon steel by oxadiazole derivatives and biocide against corrosion in simulated cooling water system. *J. Environ. Chem. Eng.* **3**(1), 233–242 (2015)
40. Yildiz, S.; Gezer, E.D.; Yildiz, U.C.: Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. *Build. Environ.* **41**(12), 1762–1766 (2006)
41. Torres, V.V.; et al.: Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corros. Sci.* **53**(7), 2385–2392 (2011)
42. Nazeer, A.A.; Shalabi, K.; Fouda, A.S.: Corrosion inhibition of carbon steel by Roselle extract in hydrochloric acid solution: electrochemical and surface study. *Res. Chem. Intermed.* **41**(7), 4833–4850 (2015)
43. Deyab, M.A.; Abd El-Rehim, S.S.: Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45**(3), 1065–1072 (2014)
44. Hodaifa, G.; Ochando-Pulido, J.M.; Alami, S.B.D.; Rodriguez-Vives, S.; Martinez-Ferez, A.: Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones. *Ind. Crops Prod.* **49**, 526–534 (2013)
45. Quraishi, M.A.; Singh, A.K.; Yadav, D.K.: Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. *Mater. Chem. Phys.* **122**, 114–122 (2010)
46. Pournazari, S.; Moayed, M.H.; Rahimizadeh, M.: In situ synthesis of 2-phenylbenzimidazole as an hydrogen sulfide corrosion inhibitor of carbon steel. *Corrosion* **69**(12), 1195–1204 (2013)

Annexe II

NOTICE OF
ADOPTION

ASTM A516/A516M-90
NOTICE 1
6 June 1991
SUPERSEDING
ASTM A516/A516M-86
13 February 1987

ADOPTION NOTICE

PRESSURE VESSEL PLATES, CARBON STEEL, FOR MODERATE- AND
LOWER-TEMPERATURE SERVICE

The above non-Government document was adopted on 6 June 1991 and is approved for use by the DoD. Copies of the document should be ordered from Standardization Documents Order Desk, Bldg 4D, 700 Robbins Avenue, Philadelphia, PA 19111-5094 for issue to DoD activities only. All others desiring copies must obtain them from ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103, or from some other authorized distribution.

RELEASING NON-GOVERNMENT STANDARDS BODY: ASTM

ASTM APPROVAL DATE: 28 December 1990

Custodians:
Army - MR
Navy - SH

Military Coordinating Activity:
Army - MR

Project 9515-0920

DISTRIBUTION STATEMENT A Approved for public release; distribution unlimited. FSC 9515



Designation: A 516/A 516M - 90

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS

Used in USDOE-NE Standards

1916 Race St. Philadelphia, Pa 19103

Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards. Copyright ASTM
If not listed in the current combined Index, will appear in the next edition.

Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Carbon Steel, for Moderate- and Lower-Temperature Service¹

This standard is issued under the fixed designation A 516/A 516M; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

This specification has been approved for use by agencies of the Department of Defense to replace Federal Specification QQ-S-691C. Consult the DoD Index of Specifications and Standards for the specific year of issue which has been adopted by the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This specification² covers carbon steel plates intended primarily for service in welded pressure vessels where improved notch toughness is important.

1.2 Plates under this specification are available in four grades having different strength levels as follows:

Grade U.S. [SI]	Tensile Strength, ksi [MPa]
55 [380]	55-75 [380-515]
60 [415]	60-80 [415-550]
65 [450]	65-85 [450-585]
70 [485]	70-90 [485-620]

1.3 The maximum thickness of plates is limited only by the capacity of the composition to meet the specified mechanical property requirements; however, current practice normally limits the maximum thickness of plates furnished under this specification as follows:

Grade U.S. [SI]	Maximum Thickness, in. [mm]
55 [380]	12 [305]
60 [415]	8 [205]
65 [450]	8 [205]
70 [485]	8 [205]

1.4 The values stated in either inch-pound units or SI units are to be regarded separately as standard. Within the text, the SI units are shown in brackets. The values stated in each system are not exact equivalents; therefore, each system must be used independently of the other. Combining values from the two systems may result in nonconformance with the specification.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

A 20/A 20M Specification for General Requirements for Steel Plates for Pressure Vessels³

A 435/A 435M Specification for Straight-Beam Ultrasonic Examination of Steel Plates³

A 577/A 577M Specification for Ultrasonic Angle-Beam Examination of Steel Plates³

¹ This specification is under the jurisdiction of ASTM Committee A-1 on Steel, Stainless Steel, and Related Alloys and is the direct responsibility of Subcommittee A01.11 on Steel Plates for Boilers and Pressure Vessels.

Current edition approved Dec. 28, 1990. Published May 1991. Originally published as A 516 - 64. Last previous edition A 516/A 516M - 86.

² For ASME Boiler and Pressure Vessel Code applications, see related Specification SA-516/SA-516M in Section II of that Code.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 01.04.

A 578/A 578M Specification for Straight-Beam Ultrasonic Examination of Plain and Clad Steel Plates for Special Applications³

3. General Requirements and Ordering Information

3.1 Material supplied to this material specification shall conform to Specification A 20/A 20M. These requirements outline the testing and retesting methods and procedures, permissible variations in dimensions, and mass, quality and repair of defects, marking, loading, etc.

3.2 Specification A 20/A 20M also establishes the rules for the ordering information that should be complied with when purchasing material to this specification.

3.3 In addition to the basic requirements of this specification, certain supplementary requirements are available when additional control, testing, or examination is required to meet end use requirements. These include:

3.3.1 Vacuum treatment,

3.3.2 Additional or special tension testing,

3.3.3 Impact testing, and

3.3.4 Nondestructive examination.

3.4 The purchaser is referred to the listed supplementary requirements in this specification and to the detailed requirements in Specification A 20/A 20M.

3.5 If the requirements of this specification are in conflict with the requirements of Specification A 20/A 20M, the requirements of this specification shall prevail.

4. Manufacture

4.1 *Steelmaking Practice*—The steel shall be killed and shall conform to the fine austenitic grain size requirement of Specification A 20/A 20M.


5. Heat Treatment

5.1 Plates 1.50 in. [40 mm] and under in thickness are normally supplied in the as-rolled condition. The plates may be ordered normalized or stress relieved, or both.

5.2 Plates over 1.50 in. [40 mm] in thickness shall be normalized.

5.3 When notch-toughness tests are required on plates 1½ in. [40 mm] and under in thickness, the plates shall be normalized unless otherwise specified by the purchaser.

5.4 If approved by the purchaser, cooling rates faster than those obtained by cooling in air are permissible for improvement of the toughness, provided the plates are subsequently tempered in the temperature range 1100 to 1300°F [595 to 705°C].


A 516/A 516M
TABLE 1 Chemical Requirements

Elements	Composition, %			
	Grade 55 [Grade 380]	Grade 60 [Grade 415]	Grade 65 [Grade 450]	Grade 70 [Grade 485]
Carbon, max ^A :				
½ in. [12.5 mm] and under	0.18	0.21	0.24	0.27
Over ½ in. to 2 in. [12.5 to 50 mm], incl	0.20	0.23	0.26	0.28
Over 2 in. to 4 in. [50 to 100 mm], incl	0.22	0.25	0.28	0.30
Over 4 to 8 in. [100 to 200 mm], incl	0.24	0.27	0.29	0.31
Over 8 in. [200 mm]	0.26	0.27	0.29	0.31
Manganese:				
½ in. [12.5] and under:				
Heat analysis ^B	0.60–0.90	0.60–0.90	0.85–1.20	0.85–1.20
Product analysis ^B	0.55–0.98	0.55–0.98	0.79–1.30	0.79–1.30
Over ½ in [12.5]:				
Heat analysis	0.60–1.20	0.85–1.20	0.85–1.20	0.85–1.20
Product analysis	0.55–1.30	0.79–1.30	0.79–1.30	0.79–1.30
Phosphorus, max ^A	0.035	0.035	0.035	0.035
Sulfur, max ^A	0.035	0.035	0.035	0.035
Silicon:				
Heat analysis	0.15–0.40	0.15–0.40	0.15–0.40	0.15–0.40
Product analysis	0.13–0.45	0.13–0.45	0.13–0.45	0.13–0.45

^A Applies to both heat and product analyses.

^B Grade 60 plates ½ in. [12.5 mm] and under in thickness may have 0.85–1.20 % manganese on heat analysis, and 0.79–1.30 % manganese on product analysis.

TABLE 2 Tensile Requirements

	Grade			
	55 [380]	60 [415]	65 [450]	70 [485]
Tensile strength, ksi [MPa]	55–75 [380–515]	60–80 [415–550]	65–85 [450–585]	70–90 [485–620]
Yield strength, min, ^B ksi [MPa]	30 [205]	32 [220]	35 [240]	38 [260]
Elongation in 8 in. [200 mm], min, %	23 ^A	21 ^A	19 ^A	17 ^A
Elongation in 2 in. [50 mm], min, %	27 ^A	25 ^A	23 ^A	21 ^A

^A See Specification A 20/A 20M.


^B Determined by either the 0.2 % offset method or the 0.5 % extension-under-load method.

6. Chemical Requirements

6.1 The steel shall conform to the chemical requirements shown in Table 1 unless otherwise modified in accordance with Supplementary Requirement S17, Vacuum Carbon-Deoxidized Steel, in Specification A 20/A 20M.

7. Mechanical Requirements

7.1 *Tension Test Requirements*—The material as represented by the tension-test specimens shall conform to the requirements shown in Table 2.

 A 516/A 516M

SUPPLEMENTARY REQUIREMENTS

Supplementary requirements shall not apply unless specified in the order.

A list of standardized supplementary requirements for use at the option of the purchaser are included in ASTM Specification A 20/A 20M. Several of those considered suitable for use with this specification are listed below by title. Other tests may be performed by agreement between the supplier and the purchaser.

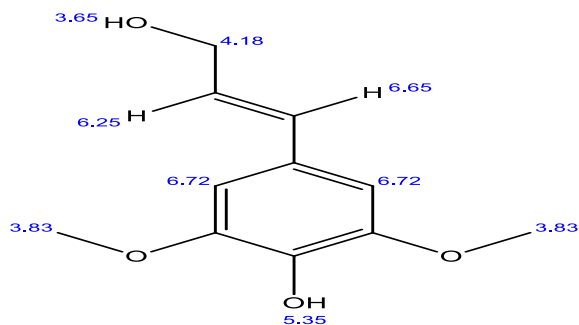
- | | |
|--|--|
| S1. Vacuum Treatment, | S8. Ultrasonic Examination in accordance with Specification A 435/A 435M, |
| S2. Product Analysis, | S9. Magnetic Particle Examination, |
| S3. Simulated Post-Weld Heat Treatment of Mechanical Test Coupons, | S11. Ultrasonic Examination in accordance with Specification A 577/A 577M, |
| S4.1 Additional Tension Test, | S12. Ultrasonic Examination in accordance with Specification A 578/A 578M, |
| S5. Charpy V-Notch Impact Test, | S14. Bend Test, and |
| S6. Drop Weight Test, | S17. Vacuum Carbon-Deoxidized Steel. |
| S7. High-Temperature Tension Test, | |

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

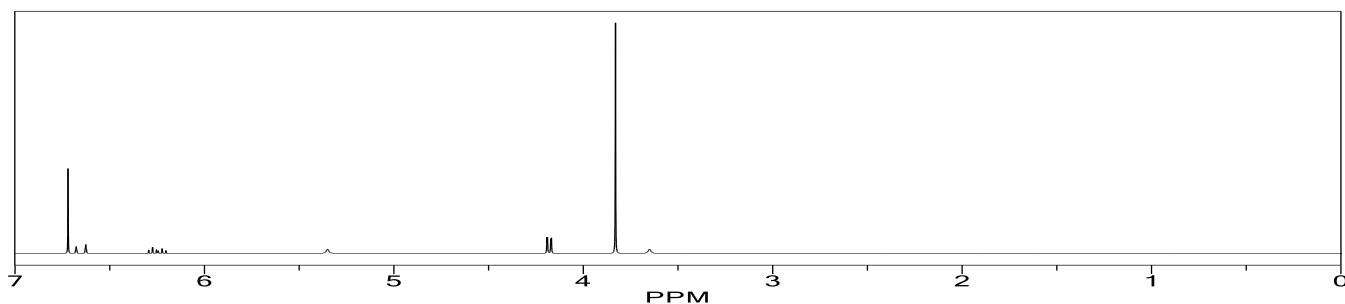
This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

Annexe II : RMN ¹H et RMN ¹³C

ChemNMR ¹H Estimation



Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



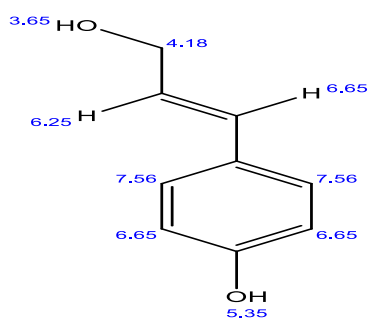
Protocol of the H-1 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH	5,35	5,00 0,35	aromatic C-OH general corrections
OH	3,65	2,00 1,65	alcohol general corrections
CH	6,72	7,26 -0,44 -0,49 -0,17 0,04 0,52	1-benzene 1 -O-C 1 -O-C 1 -O 1 -C=C general corrections
CH	6,72	7,26 -0,49 -0,44 -0,17 0,04 0,52	1-benzene 1 -O-C 1 -O-C 1 -O 1 -C=C general corrections
CH2	4,18	1,37 0,63 2,20 -0,02	methylene 1 alpha -C=C 1 alpha -O general corrections
CH3	3,83	0,86 2,87 0,10	methyl 1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1 general corrections
CH3	3,83	0,86 2,87 0,10	methyl 1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*C*1 general corrections
H	6,65	5,25 1,38 -0,01 0,03	1-ethylene 1 -1:C*C*C*C*C*C*1 gem 1 -C=O cis general corrections
H	6,25	5,25 0,36 0,64	1-ethylene 1 -1:C*C*C*C*C*C*1 cis 1 -C=O gem

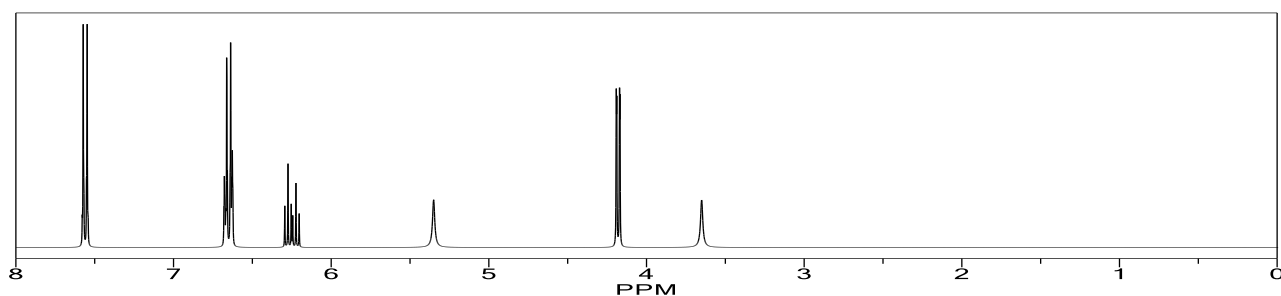
1H NMR Coupling Constant Prediction

shift	atom index	coupling partner	constant and vector
5,35	7		
3,65	13		
6,72	1	5	1,5 H-C*C*C-H
6,72	5	1	1,5 H-C*C*C-H
4,18	11	15	6,2 H-CH-C (sp2) -H
		14	-1,0 H-CH>CH=C<H
3,83	12		
3,83	17		
6,65	14	15	15,1 H>C=C>H
		11	-1,0 H>C=CH<CH-H
6,25	15	11	6,2 H-C (sp2) -CH-H
		14	15,1 H>C=C>H

ChemNMR ¹H Estimation



Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



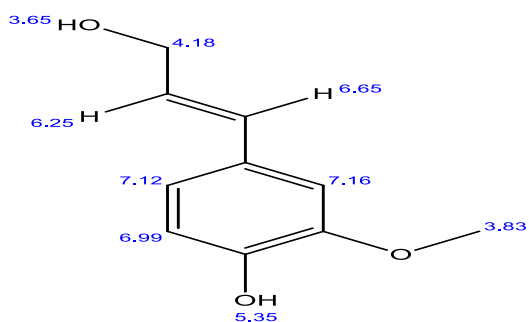
Protocol of the H-1 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH	5,35	5,00	aromatic C-OH
		0,35	general corrections
OH	3,65	2,00	alcohol
		1,65	general corrections
CH	6,65	7,26	1-benzene
		-0,53	1 -O
		-0,05	1 -C=C
		-0,03	general corrections
CH	7,56	7,26	1-benzene
		-0,17	1 -O
		0,04	1 -C=C
		0,43	general corrections
CH	6,65	7,26	1-benzene
		-0,53	1 -O
		-0,05	1 -C=C
		-0,03	general corrections
CH	7,56	7,26	1-benzene
		-0,17	1 -O
		0,04	1 -C=C
		0,43	general corrections
CH ₂	4,18	1,37	methylene
		0,63	1 alpha -C=C
		2,20	1 alpha -O
		-0,02	general corrections
H	6,65	5,25	1-ethylene
		1,38	1 -1:C*C*C*C*C*C*1 gem
		-0,01	1 -C-O cis
		0,03	general corrections
H	6,25	5,25	1-ethylene
		0,36	1 -1:C*C*C*C*C*C*1 cis
		0,64	1 -C-O gem

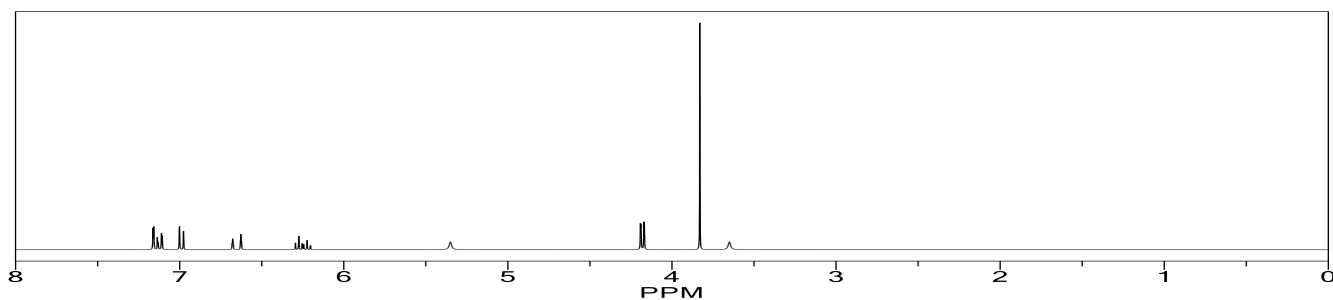
¹H NMR Coupling Constant Prediction

shift	atom index	coupling partner	constant and vector
5,35	7		
3,65	11		
6,65	4		
		5 7,5	H-C*C-H
		2 1,5	H-C*C*C-H
7,56	5		
		4 7,5	H-C*C-H
		1 1,5	H-C*C*C-H
6,65	2		
		1 7,5	H-C*C-H
		4 1,5	H-C*C*C-H
7,56	1		
		2 7,5	H-C*C-H
		5 1,5	H-C*C*C-H
4,18	10		
		13 6,2	H-CH-C (sp ²)-H
		12 -1,0	H-CH>CH=C<H
6,65	12		
		13 15,1	H>C=C>H
		10 -1,0	H>C=CH<CH-H
6,25	13		
		10 6,2	H-C (sp ²)-CH-H
		12 15,1	H>C=C>H

ChemNMR ¹H Estimation



Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



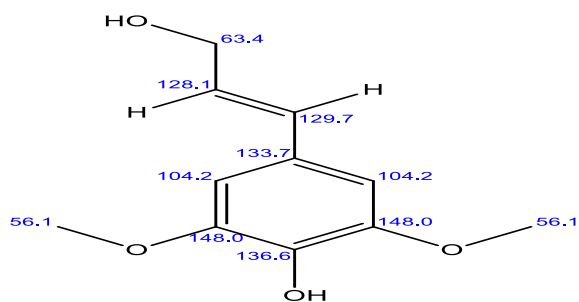
Protocol of the H-1 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH	5,35	5,00	aromatic C-OH
		0,35	general corrections
OH	3,65	2,00	alcohol
		1,65	general corrections
CH	7,16	7,26	1-benzene
		-0,49	1 -O-C
		-0,17	1 -O
		0,04	1 -C=C
		0,52	general corrections
CH	6,99	7,26	1-benzene
		-0,11	1 -O-C
		-0,53	1 -O
		-0,05	1 -C=C
		0,42	general corrections
CH	7,12	7,26	1-benzene
		-0,44	1 -O-C
		-0,17	1 -O
		0,04	1 -C=C
		0,43	general corrections
CH ₂	4,18	1,37	methylene
		0,63	1 alpha -C=C
		2,20	1 alpha -O
		-0,02	general corrections
CH ₃	3,83	0,86	methyl
		2,87	1 alpha -O-1:C*C*C*C*C*1
		0,10	general corrections
H	6,65	5,25	1-ethylene
		1,38	1 -1:C*C*C*C*C*1 gem
		-0,01	1 -C-O cis
		0,03	general corrections
H	6,25	5,25	1-ethylene
		0,36	1 -1:C*C*C*C*C*1 cis
		0,64	1 -C-O gem

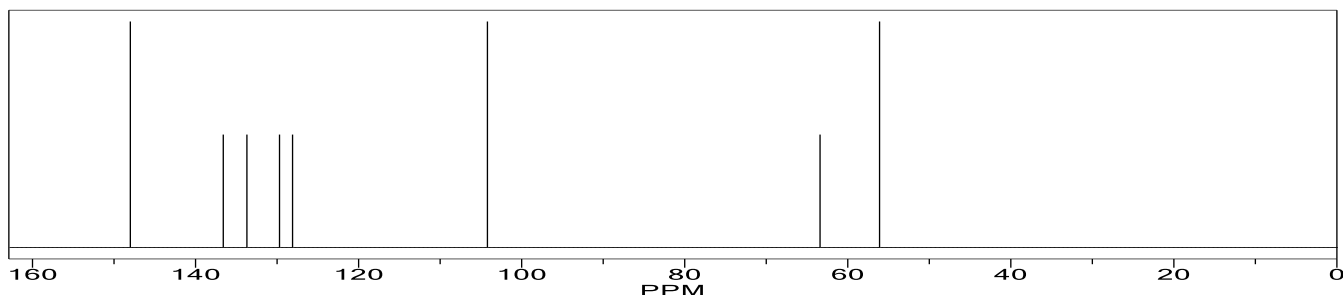
¹H NMR Coupling Constant Prediction

shift	atom index	coupling partner	constant and vector
5,35	13		
3,65	10		
7,16	5		
6,99	2	1 1,5	H-C*C*C-H
7,12	1	1 7,5	H-C*C-H
		2 7,5	H-C*C-H
		5 1,5	H-C*C*C-H
4,18	9	15 6,2	H-CH-C (sp ²)-H
		14 -1,0	H-CH>CH=C<H
3,83	12		
6,65	14	15 15,1	H>C=C>H
		9 -1,0	H>C=CH<CH-H
6,25	15	9 6,2	H-C (sp ²)-CH-H
		14 15,1	H>C=C>H

ChemNMR ¹³C Estimation



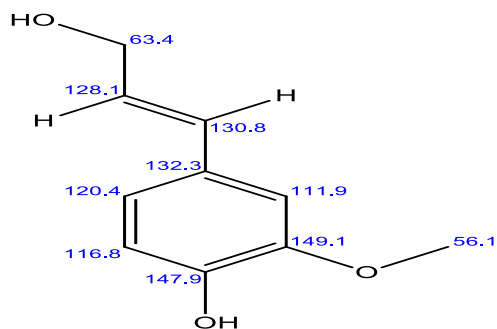
Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



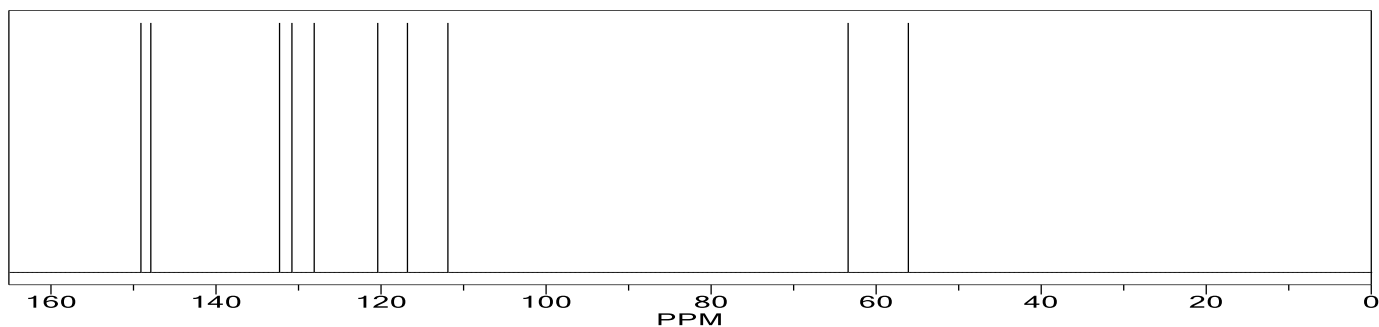
Protocol of the C-13 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
C	148,0	128,5 33,5 1,0 -12,8 -0,1 -2,1	1-benzene 1 -O-C 1 -O-C 1 -O 1 -C=C general corrections
C	148,0	128,5 1,0 33,5 -12,8 -0,1 -2,1	1-benzene 1 -O-C 1 -O-C 1 -O 1 -C=C general corrections
C	136,6	128,5 -14,4 -14,4 28,8 -0,8 8,9	1-benzene 1 -O-C 1 -O-C 1 -O 1 -C=C general corrections
C	133,7	128,5 1,0 1,0 -7,4 6,4 4,2	1-benzene 1 -O-C 1 -O-C 1 -O 1 -C=C general corrections
CH	104,2	128,5 -7,7 -14,4 1,4 -2,3 -1,3	1-benzene 1 -O-C 1 -O-C 1 -O 1 -C=C general corrections
CH	104,2	128,5 -14,4 -7,7 1,4 -2,3 -1,3	1-benzene 1 -O-C 1 -O-C 1 -O 1 -C=C general corrections
CH2	63,4	-2,3 19,5 49,0 -2,6 -0,2	aliphatic 1 alpha -C=C 1 alpha -O 1 gamma -1:C*C*C*C*C*C*1 general corrections
CH3	56,1	-2,3 49,0 9,3 0,3 -0,2	aliphatic 1 alpha -O 1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1 1 delta -O general corrections
CH3	56,1	-2,3 49,0 9,3 0,3 -0,2	aliphatic 1 alpha -O 1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1 1 delta -O general corrections
CH	129,7	123,3 12,5 -8,2 2,1	1-ethylene 1 -1:C*C*C*C*C*C*1 1 -C-O general corrections
CH	128,1	123,3 -11,0 14,2 1,6	1-ethylene 1 -1:C*C*C*C*C*C*1 1 -C-O general corrections

ChemNMR ¹³C Estimation



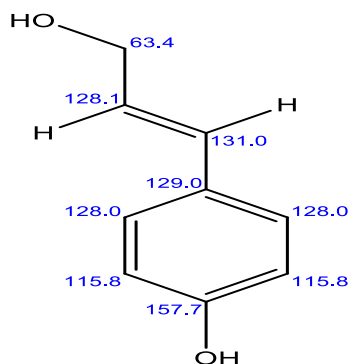
Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



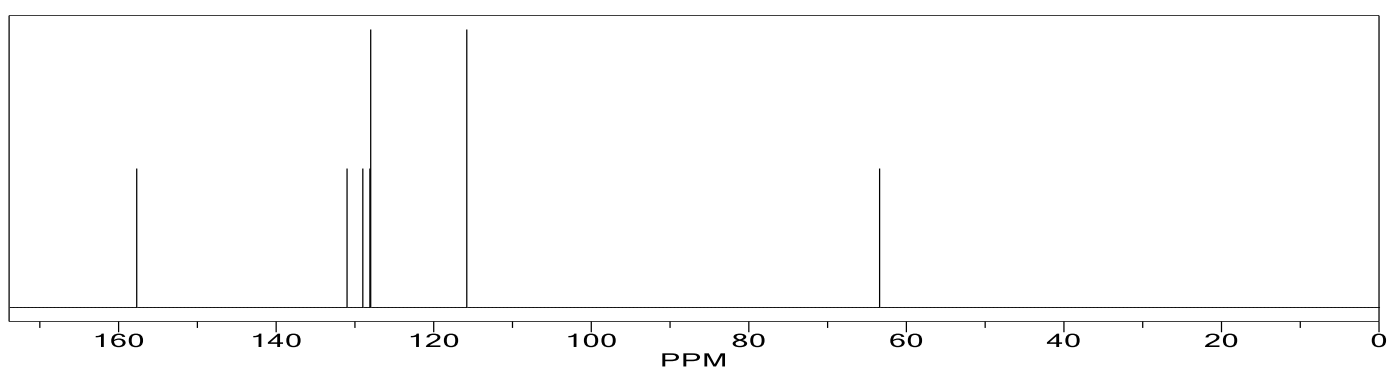
Protocol of the C-13 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
C	149,1	128,5	1-benzene
		33,5	1 -O-C
		-12,8	1 -O
		-0,1	1 -C=C
		0,0	general corrections
C	147,9	128,5	1-benzene
		-14,4	1 -O-C
		28,8	1 -O
		-0,8	1 -C=C
		5,8	general corrections
C	132,3	128,5	1-benzene
		1,0	1 -O-C
		-7,4	1 -O
		6,4	1 -C=C
		3,8	general corrections
CH	111,9	128,5	1-benzene
		-14,4	1 -O-C
		1,4	1 -O
		-2,3	1 -C=C
		-1,3	general corrections
CH	116,8	128,5	1-benzene
		1,0	1 -O-C
		-12,8	1 -O
		-0,1	1 -C=C
		0,2	general corrections
CH	120,4	128,5	1-benzene
		-7,7	1 -O-C
		1,4	1 -O
		-2,3	1 -C=C
		0,5	general corrections
CH ₂	63,4	-2,3	aliphatic
		19,5	1 alpha -C=C
		49,0	1 alpha -O
		-2,6	1 gamma -1:C*C*C*C*C*C*1
		-0,2	general corrections
CH ₃	56,1	-2,3	aliphatic
		49,0	1 alpha -O
		9,3	1 beta -1:C*C*C*C*C*C*1
		0,3	1 delta -O
		-0,2	general corrections
CH	130,8	123,3	1-ethylene
		12,5	1 -1:C*C*C*C*C*C*1
		-8,2	1 -C-O
		3,2	general corrections
		123,3	1-ethylene
CH	128,1	123,3	1-ethylene
		-11,0	1 -1:C*C*C*C*C*C*1
		14,2	1 -C-O
		1,6	general corrections
		1,6	general corrections

ChemNMR ¹³C Estimation



Estimation quality is indicated by color: **good**, **medium**, **rough**



Protocol of the C-13 NMR Prediction:

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
C	157,7	128,5	1-benzene
		28,8	1 -O
		-0,8	1 -C=C
		1,2	general corrections
C	129,0	128,5	1-benzene
		-7,4	1 -O
		6,4	1 -C=C
		1,5	general corrections
CH	115,8	128,5	1-benzene
		-12,8	1 -O
		-0,1	1 -C=C
		0,2	general corrections
CH	128,0	128,5	1-benzene
		1,4	1 -O
		-2,3	1 -C=C
		0,4	general corrections
CH	115,8	128,5	1-benzene
		-12,8	1 -O
		-0,1	1 -C=C
		0,2	general corrections
CH	128,0	128,5	1-benzene
		1,4	1 -O
		-2,3	1 -C=C
		0,4	general corrections
CH ₂	63,4	-2,3	aliphatic
		19,5	1 alpha -C=C
		49,0	1 alpha -O
		-2,6	1 gamma -1:C*C*C*C*C*C*1
CH	131,0	-0,2	general corrections
		123,3	1-ethylene
		12,5	1 -1:C*C*C*C*C*C*1
		-8,2	1 -C-O
CH	128,1	3,4	general corrections
		123,3	1-ethylene
		-11,0	1 -1:C*C*C*C*C*C*1
		14,2	1 -C-O
		1,6	general corrections



Abstract

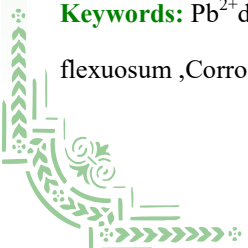



The aim of our work is the implementation of electrochemical methods for the study of interface phenomena involved in both the field of electrochemical sensors, and the field of corrosion.

In the first part, lignin was chosen as a green ionophore; it was extracted from olive core and prepared with polyvinyl chloride (PVC) for the functionalization of a platinum electrode. The modified electrode was used as an electrochemical device for Pb^{2+} detection. The chemical functions of lignin were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), NMR^1H and HPLC. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to study the response of the sensor; it shows a good sensitivity for Pb^{2+} with a detection limit around $10^{-9.5}$ M.

In the second part, the methylene dichloride extract of "Lamium Flexuosum" was used as a corrosion inhibitor for carbon steel A516 Gr70 in a 1.0 M hydrochloric acid (HCl) solution at different temperatures. Weight loss, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy techniques were used in this study. A multidimensional minimization system (Levenberg methods) was used to optimize the electrical equivalent circuit that fits well the experimental data obtained. The obtained results shows a good inhibition efficiency of the tested extract, which increased with the increase of the concentration and decreased when the temperature increased. This extract acted as a mixed type corrosion inhibitor reaching an efficiency value of 83.50% at 900 ppm. The adsorption of the extract on the steel surface followed the Freundlich isotherm with a physisorption mode. The analysis of the morphology of the CS surface via an atomic force microscope shows that in the absence of the extract, the standard deviation obtained was 40.42 nm, while in the acidic solution, a large valleys and peaks with an average roughness of 451.11 nm were observed. However, in the presence of the studied extract, the damage due to corrosion is much less. with small peaks at 90.91 nm, which indicates that the adsorption of a microscopic film on the surface of the steel prevented the attack of the hydrochloric acid solution, in other words it protected it.

Keywords: Pb^{2+} detection ,Pollution, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Lignin, Carbon steel ,Lamium flexuosum ,Corrosion inhibition, Levenberg methods , Surface morphology , Inhibition efficiency.






Résumé

Le but de notre travail est la mise en œuvre des méthodes électrochimiques pour l'étude des phénomènes d'interface impliqués à la fois dans le domaine des capteurs électrochimiques, et le domaine de corrosion.

Où dans la première partie, la lignine a été choisie comme ionophore vert ; elle a été extraite du noyau d'olive et préparée avec du polyvinyle de chlorure (PVC) pour la fonctionnalisation d'une électrode de platine. L'électrode modifiée a été utilisée comme dispositif électrochimique pour la détection de Pb^{2+} . Les fonctions chimiques de la lignine ont été caractérisées en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la Résonance magnétique Nucléaire du proton « RMN 1H » et l'HPLC. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été utilisée pour étudier la réponse du capteur ; elle montre une bonne sensibilité pour le Pb^{2+} avec une limite de détection autour de $10^{-9.5}$ M.

Dans la deuxième partie, l'extrait dichlorométhane d'une plante de la flore algérienne « *Lamium Flexuosum* » a été utilisée comme inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone A516 Gr70 dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1.0 M à différentes températures. Des techniques de perte de poids, de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées pour cette étude. Un système de minimisation multidimensionnelle (Méthodes Levenberg) a été utilisé afin d'optimiser le circuit électrique équivalent aux données expérimentales obtenues. Les résultats obtenus montrent une bonne efficacité d'inhibition de l'extrait testé, qui a augmenté avec l'augmentation de la concentration et qui a diminué lorsque la température a augmenté. Cet extrait a agi comme un inhibiteur de corrosion de type mixte atteignant une valeur d'efficacité de 83.50% à 900 ppm. L'adsorption de l'extrait sur la surface de l'acier a suivi l'isotherme de Freundlich avec un mode de physisorption. L'analyse de la morphologie de la surface de l'acier via un microscope à force atomique montre qu'en absence de l'extrait, la déviation standard obtenue était de 40,42 nm, tandis que dans la solution acide, de grandes vallées et des pics avec une rugosité moyenne de 451,11 nm ont été observés. Cependant, en présence de l'extrait étudié (EDMLF), les endommagements dus à la corrosion sont beaucoup moins nombreux. avec de petits pics à 90,91 nm, ce qui indique que l'adsorption d'un film microscopique sur la surface de l'acier a empêché l'attaque de la solution d'acide chlorhydrique en d'autre terme elle l'a protégé.

Mots clés : Détection du Pb^{2+} , pollution, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), lignine, acier au carbone, *Lamium flexuosum*, inhibition de la corrosion, méthodes de Levenberg, morphologie de surface, efficacité de l'inhibition.



الملخص

هدفنا في هذا العمل لتطبيق عدة طرائق كهروكيميائية بهدف دراسة ظواهر ما بين الاسطح في ميداني كل من اللواقط الكهروكيميائية الحساسة تجاه الايونات و ميدان تآكل الحديد .

في **القسم الأول** تم اختيار مادة اللينين كمستقبل طبيعي للشوارد؛ والذي تم استخلاصه من نويات الزيتون وتم دمجها مع مادة البولي فينيل كلورايد لتشغيل الكترود البلاطين حتى يتسنى استخدام الالكترود المعدل كجهاز كهروكيميائي للكشف عن شوارد الرصاص الثنائي في الاوساط السائلة. و قد تمت دراسة بنية اللينين باستخدام مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء بتحويل فوربييه بالإضافة الى تقنية الرنين المغناطيسي للهيدروجين و كذلك تقنية الاستشراب السائل ذات الاداء العالي. وقد تم فحص مطياف المقاومة الكهروكيميائية بعناية لدراسة استجابة المستشعر لشوارد الرصاص الثنائي تحديدا والذي اظهر حساسية نوعية جيدة بحد اكتشاف يبلغ حوالي $10^{-9.5}$ مول/ل. وفي **القسم الثاني** قمنا بدراسة تأثير مستخلص النبتة لاميوم فلاكسيوسيوم على تآكل الصلب الكربوني

A 516 Gr-70

في محلول حمض كلور الهيدروجين بتركيز 1 مول/ل باستعمال التقنيات الآتية: فقدان الوزن , الاستقطاب و مطيافية الممانعة الكهروكيميائية، حيث بينت الدراسة أن زيادة تركيز المستخلص في المحلول تؤدي إلى زيادة كفاءة التثبيط وصولا عند التركيز " 900 ج م م"، و هذه الأخيرة تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة ، كما بينت منحنيات الاستقطاب أن للمستخلص سلوك مثبط من النوع المختلط، وأظهر تمثيل نيكويست أن زيادة التركيز يؤدي إلى زيادة المقاومة و نقصان سعة المكثفة وقد اثبتت هذه الدراسة أن الامتزاز المثبط على سطح المعدن يوافق نموذج فروندليخ . و امتزاز المثبط في هاته الحالة هو من النوع الفيزيائي .

كما اظهرت دراسة السطح المعدني بواسطة المجهر المكبر بالقوة الذرية انه في حالة عدم وجود المستخلص ، كان الانحراف المعياري الناتج 40.42 نانومتر ، بينما لوحظ في المحلول الحمضي تواجد وديان و قمم كبيرة بمتوسط خشونة 451.11 نانومتر. بينما في وجود المستخلص المدروس ، يكون الضرر الناتج عن التآكل أقل بكثير حيث بلغ الانحراف المعياري عند القمم الصغيرة 90.91 نانومتر ، مما يشير إلى أن هناك امتزاز لغشاء مجهري على سطح الفولاذ يمنع هجوم محلول حمض الهيدروكلوريك ، أي أنه قد امن له الحماية.

الكلمات المفتاحية:

تثبيط التآكل / الصلب الكربوني/ مستخلص النبتة/ الامتزاز / كشف التلوث/ مطيافية المقاومة الكهروكيميائية