



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 août 1955 – Skikda

Faculté de technologie

Département de génie des procédés

Réf : .-D012124030D-

جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

## Thèse

En vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle - LMD**

**En Génie des Procédés**

**Option : Catalyse**

Présentée par :

**Mr. BOUGDAH Issam**

Investigation phytochimique, biologique et inhibitrice d'une  
plante du Nord-Est Algérien.

Soutenu le : 25/11/ 2024

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Qualité	Etablissement
Mr. BOUGDAH Nabil	Professeur	Président	Université de Skikda
M <sup>me</sup> . BOUASLA Souad	Professeur	Rapportrice	Université de Sétif 1
M <sup>me</sup> . SOBHI Chafia	Professeur	Co Rapportrice	Université de Skikda
Mr. BOUHADIBA Abdelaziz	Professeur	Examineur	Université de Skikda
M <sup>me</sup> . HEZIL Naouel	Professeur	Examinatrice	Université de Khenchela
M <sup>me</sup> . CHERIFI Mouna	Professeur	Invité	Université d'Annaba

Année Universitaire 2023-2024

# Remerciements

« Avant tout, Louanges à **ALLAH** le tout puissant qui m'a aidé au moment du besoin et éclairé mon chemin durant toute ma vie »

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de thèse Madame **BOUASLA Souad**, professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1 pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de superviser et de diriger ce travail. Je lui suis reconnaissant pour ses précieux conseils et sa patience infinie tout au long de cette parcours académique.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à ma co-directrice de thèse, Pr. **SOBHI Chafia**, pour sa disponibilité, ses orientations et ses encouragements durant la réalisation de ce travail.

Il est très agréable de remercier chaleureusement le professeur **BOUGDAH Nabil** de l'université de Skikda pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse. Je suis très reconnaissant.

J'exprime également ma reconnaissance à monsieur **BOUHADIBA Abdelaziz** Professeur de l'université de Skikda pour avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie de mon jury de thèse

J'exprime ma gratitude à Madame **HEZIL Naouel**, Professeur à l'université Abbes Laghrour Khenchela, pour avoir accepté de participer au jury de thèse en tant qu'examinatrice.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mon ami et collègue **Dr. NAJRAN Malfi**, pour leur aide et soutien inconditionnel, leur patience et leur compréhension tout au long de ce parcours doctoral.

Enfin, je remercie ma famille et toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à cette aventure académique et m'ont soutenu dans les moments de doute et de difficulté.

# *Dédicace*

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail ...

A la personne qui a été la source de mon succès, ma très chère mère. Tes prières, tes encouragements et ton amour m'ont accompagné à toute ma vie, je porte en moi ton héritage et ton souvenir, et c'est avec un cœur rempli d'amour et de gratitude que je te rends cet hommage. Paix à ton âme.

A celui qui était toujours le symbole de sacrifices pour moi, mon cher père. Ta présence, tes conseils et ton soutien ont été essentiels dans ma vie. Le jour est venu pour leur dire Merci.

A ma très chère sœur

A mes très chers frères

A ma très chère fiancée

A la mémoire de mon grand-père, paix à son âme

A tous mes amies qui ont été toujours présents

A toute ma famille

## Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la contribution à la valorisation d'une plante de l'Est-Algérien l'*Urtica dioica*, en tant qu'antioxydant, adsorbant et inhibiteur de corrosion. L'activité antioxydante de l'extrait méthanolique des feuilles a été évaluée en utilisant trois méthodes : la capacité antioxydante totale (CAT), le pouvoir réducteur du Fer (FRAP) et le piégeage du radical libre (DPPH). L'étude de l'élimination du cristal violet en solution aqueuse, par la poudre brute des feuilles d'ortie a été effectuée en mode discontinu, sous l'influence de plusieurs paramètres. Le potentiel inhibiteur de corrosion de l'extrait aqueux des racines d'ortie sur l'acier au carbone, en milieu acide chlorhydrique (1M), a été évalué en utilisant différentes techniques telles que la gravimétrie et les méthodes électrochimiques stationnaires et non stationnaires. Les résultats obtenus indiquent que l'extrait méthanolique possède une forte activité antioxydante, aussi importante que celle présentée par le standard positif utilisé dans ce travail, qui est la vitamine C. Le pourcentage d'élimination du cristal violet dans les conditions optimales temps de contact (60 min), dose d'adsorbant (0,4 g), concentration initiale du CV (30 mg/L), pH 9 et à une température de 20°C, atteint 93,68 %. Il est noté que l'ajout de sels tels que le NaCl, MgCl<sub>2</sub>, et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diminue le taux d'élimination du Colorant. L'équilibre d'adsorption a été décrit par l'isotherme de Langmuir, la modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo-deuxième ordre ( $R^2 > 0,999$ ), suggérant un mécanisme de chimisorption. Les paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption est exothermique, spontanée et non spontanée avec un désordre décroissant à l'interface adsorbant/adsorbat. Les résultats des courbes de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique indiquent que l'action de l'inhibiteur est mixte avec une efficacité atteignant 71%, à une concentration de 400 mg/L.

**Mots-clés :** valorisation, *Urtica dioica*, extrait méthanolique, antioxydant, adsorbant, poudre, cristal violet, inhibiteur, extrait aqueux.

يندرج هذا العمل في إطار المساهمة في تثمين نبات القراص من شرق الجزائر كعامل مضاد للأكسدة، ممتاز ومثبط للتآكل. تم تقييم النشاط المضاد للأكسدة لمستخلص أوراق النبات الميثانولي باستخدام ثلاث طرق: القدرة الكلية المضادة للأكسدة، محاصرة الجذور الحرة، وقدرة اختزال الحديد. تمت دراسة إزالة اللون البنفسجي البلوري من المحلول المائي باستخدام مسحوق الأوراق الخام لنبات القراص بطريقة غير مستمرة، تحت تأثير عدة عوامل. تم تقييم قدرة المستخلص المائي لجذور القراص كمثبط للتآكل على الفولاذ الكربوني في وسط حمض الهيدروكلوريك (1M) باستخدام تقنيات مختلفة مثل فقدان الوزن وتقنيات الكهروكيمياء الثابتة وغير الثابتة. تشير النتائج المحصل عليها إلى أن المستخلص الميثانولي يمتلك نشاطاً قوياً مضاداً للأكسدة يعادل النشاط الذي أظهره المعيار الإيجابي المستخدم في هذه الدراسة وهو فيتامين س. وصلت نسبة إزالة اللون البنفسجي البلوري إلى 93.68٪ في الشروط المثلى وقت التلامس 60 دقيقة، جرعة الممتص 0.4 غرام، التركيز الأولي للون البنفسجي البلوري 30 ملغ/لتر، درجة الحموضة 9، ودرجة الحرارة 20. تجدر الإشارة إلى أن إضافة أملاح كلور الصوديوم، كلور المغنيزيوم وكبريتات الصوديوم تقلل من معدل إزالة اللون. تم وصف توازن الامتزاز بواسطة إيزوثيرم لانجمير كما أن نمذجة الحركة تتبع نموذج الرتبة الثانية الزائفة ( $2 < 0,999$ ) يشير إلى آلية الامتزاز الكيميائي. تشير المعلمات الديناميكية الحرارية إلى أن الامتزاز هو ناشر للحرارة، تلقائي وغير تلقائي مع انخفاض في الاضطراب عند واجهة الممتز. تشير نتائج منحنيات الاستقطاب وقياس مقاومة التحليل الطيفي الكهروكيميائية إلى أن تأثير المثبط مختلط مع فعالية تصل إلى 71٪ عند تركيز 400 ملغ/لتر.

**الكلمات المفتاحية:** تثمين، نبات القراص، المستخلص الميثانولي، مضاد الأكسدة، الممتز، مسحوق، البنفسج البلوري، المانع، المستخلص المائي.

## Abstract

This work is part of the contribution to the valorization of a plant from Eastern Algeria, *Urtica dioica*, as an antioxidant, adsorbent and corrosion inhibitor. The antioxidant activity of the methanolic extract of the leaves was evaluated using three methods: total antioxidant capacity (CAT), iron reducing power (FRAP) and free radical scavenging (DPPH)). The study of the elimination of crystal violet in aqueous solution, by the raw powder of nettle leaves was carried out in batch mode, under the influence of several parameters. The corrosion inhibitory potential of the aqueous extract of nettle roots on carbon steel, in hydrochloric acid medium (1M), was evaluated using different techniques such as gravimetry and stationary and non-stationary electrochemical methods. The results obtained indicate that the methanolic extract has a high antioxidant activity, as important as that presented by the positive standard used in this work which is vitamin C. The percentage of elimination of crystal violet under the optimal conditions

of contact time (60 min), adsorbent dose (0.4 g), initial concentration of CV (30 mg/L), pH 9 and at a temperature of 20 ° C, reaches 93.68%. Knowing that the addition of salts such as NaCl, MgCl<sub>2</sub>, and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decreases the elimination rate of the Dye. The adsorption equilibrium was described by the Langmuir isotherm, the modeling of the kinetics obeys the pseudo-second order model ( $R^2 > 0.999$ ), suggesting a chemisorption mechanism. The thermodynamic parameters indicate that the adsorption is exothermic, spontaneous and non-spontaneous with decreasing disorder at the adsorbent/adsorbate interface. The results of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy indicate that the action of the inhibitor is mixed with an efficiency reaching 71%, at a concentration of 400 mg/L.

**Keywords:** valorisation, *Urtica dioica*, methanolic extract, antioxidant, adsorbent, powder, crystal violet, corrosion inhibitor, aqueous extract.

# SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicace	
Résumé	
Liste des figures et tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	

## Chapitre I : Plantes médicinales et activité biologique

I.1. Introduction	1
I.2. Historique	1
I.3. Chimie des plantes	2
I.3.1. Molécules issues du métabolisme primaire	3
I.3.1.1. Les glucides	3
I.3.1.2. Les lipides	3
I.3.1.3. Les acides aminés et organiques	3
I.3.2. Molécules issues du métabolisme secondaire	3
I.3.2.1. Flavonoïdes	4
I.3.2.2. Tanins	5
I.3.2.3. Alcaloïdes	5
I.3.2.4. Coumarines	6
I.3.2.5. Terpènes	6
I.3.2.6. Les Huiles Essentielles	7
II.1. Utilisation des plantes médicinales	8
II.2. Activité biologique de plantes médicinales	9
II.2.1. Activité antioxydante	9
II.2.1.1. Radicaux libres et stress oxydatif	9
II.2.1.2. Antioxydants	10
II.2.1.1.1. Principe des antioxydants	10
II.2.1.1.2. Antioxydants enzymatiques	11
II.2.1.1.3. Antioxydants non enzymatiques	11
II.2.1.1.4. Antioxydants de synthèse	11

II.2.1.3. Évaluation des propriétés anti-oxydantes.....	12
II.2.2. Activité antibactérienne.....	13
V.2.2.1. Définition.....	13
V.2.2.2. Importance des bactéries.....	13
II.2.3. Activité anti-inflammatoire.....	14
V.2.3.1. Définition.....	14
V.2.3.2. Processus d'inflammation.....	14
V.2.3.3. Aspects biologiques de l'inflammation.....	14
III.1. Plante <i>Urtica dioica</i> .....	15
III.1.1. Description botanique.....	15
III.1.2. Description phytochimique.....	16
III.1.2.1. Composition chimique des feuilles.....	17
III.1.2.2. Composition des fruits .....	18
III.1.2.3. Composition de la partie souterraine .....	18

## **Chapitre II : Adsorption des colorants**

II.1. Généralité .....	19
II.2. Définition .....	19
II.3. Processus d'adsorption .....	20
II.4. Types d'adsorption .....	20
II.4.1. Adsorption physique (Physisorption) .....	21
II.4.2. Adsorption chimique (Chimisorption) .....	21
II.5. Isothermes d'adsorption.....	22
II.5.1. Modélisation des isothermes .....	23
II.5.1.1. Isotherme de Langmuir .....	23
II.5.1.2. Isotherme de Freundlich .....	24
II.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	25
II.6.1. Modèle de pseudo premier ordre (PPO).....	25
II.6.2. Modèle de pseudo second ordre (PSO) .....	26
II.6.3. Modèle d'Elovich.....	26
II.6.4. Modèle de la diffusion intraparticulaire.....	27
II.7. Approche thermodynamique d'adsorption.....	27

II.8. Facteurs influençant l'adsorption.....	28
II.8.1. Nature de l'adsorbant.....	28
II.8.2. Nature de l'adsorbat.....	28
II.8.3. Effet de la température.....	28
II.8.4. Effet du Ph.....	29
II.9. Application industrielle de l'adsorption.....	29
II.9.1. Phase gazeuse.....	29
II.9.2. Séparations liquides.....	29
II.10. Principaux adsorbants industriels.....	30
II.11. Procédés d'adsorption.....	31
II.11.1. Procédés en raffinage et pétrochimie.....	32
II.12. Colorants.....	34
II.12.1. Généralités.....	34
II.12.2. Définition.....	34
II.12.3. Classification des colorants.....	35
II.12.3.1. Classification chimique.....	35
II.12.4. Impact des colorants sur l'environnement.....	38
II.12.5. Effets sur la santé humaine.....	38
II.12.6. Procédés d'élimination des colorants.....	38

## **Chapitre III : Corrosion et inhibiteurs verts**

III.1. Introduction .....	40
III.2. Notion de corrosion .....	40
III.3. Processus de corrosion.....	40
III.3.1. Corrosion humide .....	40
III.3.2. Corrosion sèche .....	41
III.4. Différents modes de corrosion.....	41
III.4.1. Corrosion chimique .....	41
III.4.2. Corrosion électrochimique.....	41
III.4.3. Corrosion biochimique .....	41
III.4.4. Corrosion sous l'effet de contrainte mécanique.....	42

III.5. Formes de corrosion.....	42
III.5.1. Corrosion uniforme ou généralisée.....	42
III.5.2. Corrosion localisée.....	43
III.5.2.1. Corrosion galvanique.....	43
III.5.2.2. Corrosion caverneuse.....	44
III.5.2.3. Corrosion intergranulaire.....	44
III.5.2.4. Corrosion par piqûres.....	44
III.5.2.5. Corrosion / érosion.....	45
III.5.2.6. Corrosion sous contrainte.....	45
III.5.2.7. Corrosion sélective.....	45
III.6. Facteurs de corrosion.....	46
III.7. Méthodes d'étude de la corrosion.....	47
III.7.1. Pertes de masse.....	47
III.7.2. Techniques électrochimiques.....	47
III.7.2.1. Méthodes stationnaires (Courbes de polarisation).....	47
III.7.2.2. Méthode non stationnaire.....	48
III.8. Inhibition de la corrosion.....	49
III.8.1. Inhibiteurs de corrosion.....	49
III.8.2. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	49
III.8.3. Fonctions essentielles des inhibiteurs.....	51
III.8.4. Utilisations industrielles des inhibiteurs.....	51
III.9. Inhibiteurs verts.....	52
III.9.1. Classification des Inhibiteurs verts.....	52
III.9.1.1. Inhibiteurs verts organiques.....	52
III.9.1.2. Inhibiteurs verts inorganiques.....	52
III.9.2. Caractéristiques des inhibiteurs verts.....	53
III.9.3. Méthodes d'extraction des inhibiteurs verts .....	53
III.9.4. Limites et perspectives des inhibiteurs verts.....	54

## **Chapitre IV : Partie expérimentale**

IV.1. Introduction .....	55
IV.2. Etude de l'adsorption de cristal violet .....	55
IV.2.1. Protocole expérimental.....	55
IV.2.1.1. Préparation de l'adsorbant.....	55
IV.2.1.2. Caractérisation de l'adsorbant .....	56

IV.2.1.3. Préparation de l'adsorbat.....	58
IV.2.1.4. Modes opératoires des essais d'adsorption.....	59
IV.3. Evaluation de l'activité antioxydante.....	61
IV.3.1. Matériel végétal.....	61
IV.3.2. Préparation de l'extrait méthanolique des feuilles.....	61
IV.3.3. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante.....	62
IV.3.3.1. Capacité antioxydante totale TAC.....	62
IV.3.3.2. Test du pouvoir réducteur du Fer (FRAP).....	62
IV.3.3.3. Effet scavenger du radical DPPH.....	63
IV.3.3.4. Concentration inhibitrice IC50%.....	63
IV.4. Etude de l'activité inhibitrice.....	63
IV.4.1. Protocole expérimental.....	63
IV.4.1.1. Préparation du métal.....	63
IV.4.1.2. Préparation de l'inhibiteur.....	63
IV.4.1.3. Milieu d'étude.....	64
IV.4.1.4. Etude gravimétrique.....	64
IV.4.1.5. Etude électrochimique.....	64

## **Chapitre V : Résultats et discussion**

V.1. Introduction.....	67
V.2. Résultats de l'étude de l'activité antioxydante.....	67
V.2.1. Capacité antioxydante totale TAC.....	67
V.2.2. Pouvoir réducteur du Fer (FRAP) .....	68
V.2.3. Piégeage du radical libre DPPH.....	68
V.2.4. Comparaison de la concentration inhibitrice IC50%.....	69
V.3. Résultats de l'étude de l'adsorption du Crystal violet.....	70
V.3.1. Effets de la masse d'adsorbant.....	70
V.3.2. Effet de la concentration initiale du colorant et du temps de contact.....	70
V.3.3. Effet du pH de la solution ( pHi , pHpcz ) .....	71
V.3.4. Effet de la température.....	72
V.3.5. Effet de la force ionique.....	73
V.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	73
V.5. Modélisation de cinétique d'adsorption.....	76

V.6. Etude thermodynamique.....	77
V.7. Etude de l'activité inhibitrice.....	79
V.7.1. Protocole expérimental.....	79
V.7.1.1. Préparation du métal.....	79
V.7.1.2. Préparation de l'inhibiteur.....	79
V.7.1.3. Milieu d'étude.....	80
V.7.2. Résultats de l'étude gravimétrique.....	80
V.7.3. Résultats de l'étude électrochimique.....	80
V.7.3.1. Courbes de polarisation.....	80
V.7.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	82

Conclusion générale et perspectives

Bibliographies

# Liste des figures

Fig.I.1. Squelette de base des flavonoïdes	4
Fig.I.2. Structures d'acide gallique et d'acide ellagique	5
Fig.I.3. Structure de Flavan-3-Ol	5
Fig.I.4. Structures de quelques alcaloïdes.	6
Fig.I.5. Structure de la molécule d'isoprène.	6
Fig.I.6. Structures rencontrées dans les huiles essentielles	7
Fig.I.7. Stress oxydant	10
Fig.I.8. principe des antioxydants.	11
Fig.I.9. Structure des antioxydants.	12
Fig.I.10. Urtica dioica.	15
Fig.I.11. Différentes parties de l'Urtica dioica. (a) fleurs femelles, (b) fleurs mâles, (c) fruit (d) feuille (e) poils urticants(f) racines.	16
Fig.II.1. Phénomène d'adsorption	19
Fig.II.2. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	20
Fig.II.3. Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure	22
Fig.II.4. Représentation du modèle d'une monocouche	23
Fig.II.5. Principaux adsorbants industriels. a) charbon actif b) oxydes d'aluminium c) silices d) tamis moléculaires	30
Fig.II.6. Adsorption sur élément rotatif	33
Fig.II.7. Installation en lit fixe	31
Fig.II.8. Passage des gaz dans chaque type de réacteur	32
Fig.II.9. Intérieur d'un réacteur radial en lit fixe	33

Fig.II.10. Procédé de séchage de l'air humide (lit en alumine activée)	33
Fig.II.11. Structure du Colorant azoïque	35
Fig.II.12. Structure du colorant anthraquinonique	36
Fig.II.13. Structure du colorant indigoïde	36
Fig.II.14. Structure du colorant triphénylméthanes	36
Fig.II.15. Structure de la phtalocyanine	37
Fig.II.16. Structure de la phtalocyanine	37
Fig.II.17. Structure chimique nitrosés	37
Fig.III.1. Colonie de bactéries sur un acier inoxydable	42
Fig.III.2. Corrosion localisée	43
Fig.III.3. Corrosion galvanique	43
Fig.III.4. Corrosion intergranulaire	44
Fig.III.5. Corrosion par piqûres de l'acier	45
Fig.III.6. Corrosion sélective	46
Fig.III.7. Courbe schématique de polarisation	48
Fig.III.8. Méthodes d'extraction a) macération b) décoction c) percolation d) sonication e) soxhlet	53
Fig.IV.1. Poudre de feuilles de l'Urtica dioica	55
Fig.IV.2. Le pH de point de charge zéro	56
Fig.IV.3. Spectres FTIR combinés	57
Fig.IV.4. Spectres de l'analyse par diffraction des rayons X	58
Fig.IV.5. Structure du cristal violet	59
Fig.IV.6. Courbe d'étalonnage du CV à 589 nm	59
Fig.IV.7. Extracteur de soxhlet	62

Fig.IV.6. Schéma de l'appareil Clevenger	64
Fig.IV.7. Potentiostat/Galvanostat GAMRY Référence 6	66
Fig.V.1. La capacité antioxydante total (CAT) a) de l'extrait méthanoliques E.M des feuilles b) de la Vitamine C	67
Fig.V.2. a) Pouvoir réducteur du Fer par le teste FRAP a) de la Vitamine C b) de l'extrait méthanoliques des feuilles	68
Fig.V.3. Effet scavenger du radical DPPH a) de la Vitamine C b) de l'extrait méthanoliques E.M des feuilles	69
Fig.V.4. Concentration IC 50	69
Fig.V.5. Effets de la masse d'adsorbant	70
Fig.V.6. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant sur la capacité d'adsorption <b>b)</b> sur le pourcentage de suppression	71
Fig.V.7. Effet du pH de la solution sur l'élimination du Crystal violet	72
Fig.V.8. Effet de la température sur la capacité d'adsorption et d'élimination	72
Fig.V.9. Effet de la force ionique sur l'élimination du Crystal violet du Crystal violet	73
Fig.V.10. Modélisation des isothermes d'adsorption a) Langmuir; b) Temkin; c) Frenlich; d) Dubinin-Radushekovich; e) Fowler-Guggenheim; f) Halsey; g) Harkin-Jur	75
Fig.V.11. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption	76
Fig.V.12. Représentation graphique de l'équation de Van't Hoff	78
Fig.V.13. Courbes de polarisation en absences et en présence des EM	81
Fig.V.14. Diagramme d'impédances de Nyquist en absences et en présence des EM	82
Fig.V.15. Circuit équivalent à l'interface métal solution	83

# Liste des tableaux

Tab.I.1 : Les classes les plus importantes des composés phénoliques dans les plantes	3
Tab.I.2 : Teneur en éléments minéraux des feuilles d'ortie en ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	17
Tab.II.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	21
Tab.V.1. Détermination de paramètres des équations linéaires	75
Tab.V.2. Détermination de paramètres des modèles cinétiques	77
Tab.V.3. Paramètres thermodynamiques	78
Tab.V.4. Résultats de l'étude de la perte de masse	80
Tab.V.5. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation	82
Tab.V.6. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de Nyquist	84

# Liste des symboles et abréviations

CV : Crystal Violet

CPEdl : Élément à phase constante de la double couche

CPEfilm : Élément à phase constante du film protecteur

DPPH : Diphenyl-picrylhydrazyl

EM : Extrait méthanolique

ERO : Espèces réactives de l'oxygène

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

FRAP : Pouvoir antioxydant réducteur du fer

IC : Concentration inhibitrice

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

IP : Pourcentage d'inhibition

IPD : Diffusion intraparticulaire

MEC : Matrice extracellulaire

NACE : Association nationale des ingénieurs en corrosion

OCP : Potentiel de circuit ouvert

ORAC : Capacité d'absorption des radicaux de l'oxygène

PCZ : Point de charge zéro

PH : Potentiel d'hydrogène

PFO : Pseudo-premier ordre

PPO : Pseudo-premier ordre

PSO : Modèle de pseudo-second ordre

Rfilm : Résistance du film protecteur

Rs : Résistance du milieu d'essai

SCE : Électrode au calomel saturé

WE : Électrode de travail

# **Introduction générale**

## Introduction générale

L'Algérie, de par sa situation géographique, est bénie d'un climat varié, méditerranéen, continental et aride, qui lui offre une flore riche et diversifiée, comptant plus de 3 000 espèces végétales recensées, dont 15 % sont endémiques et plus de 626 espèces médicinales appartenant à plusieurs familles botaniques[1]. Les plantes médicinales contiennent plusieurs principes actifs (métabolites secondaires), dont des alcaloïdes, des glycosides, des tanins, des flavonoïdes, des résines et des huiles essentielles[2]. Depuis l'antiquité, l'homme a utilisé les plantes comme source immense de molécules chimiques complexes bioactives, qui peuvent être exploitées dans plusieurs domaines à savoir en thérapeutiques, en cosmétiques, dans l'industrie, en diététiques, en pharmaceutiques, en agro-alimentaires et dans le domaine chimique.

Le stress oxydatif provient d'un déséquilibre entre la production des radicaux libres et d'enzymes antioxydantes. Les radicaux libres sont produits en continu lors de l'activité physiologique normale, mais leur surproduction peut endommager des biomolécules vitales à savoir l'ADN, les lipides, les protéines et les glucides. Si les cellules restent endommagées, elles peuvent engendrer plusieurs maladies qui sont considérées comme l'un des principaux problèmes qui menacent la santé publique, telles que l'arthrite, l'asthme, les rhumatismes, les néphrites, les cancers, l'athérosclérose, le diabète, les lésions inflammatoires, les maladies à immunosuppression, les désordres métaboliques, la détérioration des produits alimentaires par peroxydation des lipides et les maladies neurodégénératives[3]. Toutefois, l'emploi des antioxydants synthétiques tels que le butylhydroxytoluène (BHT) et le butylhydroxyanisole (BHA) est actuellement remis en question en raison de leur faible efficacité et des risques toxicologiques potentiels[4]. De ce fait, la recherche de nouvelles alternatives, des antioxydants naturels plus efficaces et sans effets secondaires est indispensable et largement justifiée.

Depuis quelques décennies, les conséquences de l'industrialisation rapide associées aux activités humaines, ont mené à l'apparition d'une diversité de polluants très peu ou non biodégradables tels que les hydrocarbures, les composés phénoliques, les métaux lourds, les colorants, les insecticides...etc., qui sont rejetés dans le cycle de l'eau. Outre le manque ou l'insuffisance des systèmes de traitement menant ainsi à leurs accumulations, ce qui a des conséquences néfastes sur l'environnement et la santé des êtres humains.

La protection de l'environnement et des ressources en eau douce est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux [5]. Au fil des années, de nombreuses méthodes et techniques ont été élaborées pour la dépollution de l'eau. Parmi ces méthodes, on cite la précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption[6].

L'adsorption sur charbon actif est largement utilisée pour éliminer les polluants des solutions aqueuses. Cependant, malgré son efficacité élevée, il demeure un matériau coûteux qui nécessite la régénération pour être réutilisé[7]. Ainsi, la recherche de nouveaux produits naturels bon marché, abondant, locale et disponible s'avère utile.

D'autre part, en plus des activités biologiques, récemment les extraits des plantes ont trouvé une application qui s'avère intéressante comme inhibiteurs verts de corrosion. Les plantes constituent un réservoir naturel inépuisable de nombreuses familles de composés différents, contenant dans leurs structures des hétéroatomes, des hétérocycles et des électrons  $\pi$ , par lesquels ils peuvent s'attacher à la surface métallique, en conduisant au blocage des sites actifs de corrosion[8]. Ils sont une excellente alternative pour la recherche de nouveaux inhibiteurs naturels, biodégradable, amis de l'environnement, disponibles et moins chers, pour remplacer les inhibiteurs de corrosion synthétique qui, bien qu'ils soient très efficaces, présentent l'inconvénient d'être coûteux, fortement toxiques, et nuisibles à l'environnement[9].

L'objectif de notre travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation d'une plante médicinale de l'Est-Algérien, l'*Urtica dioica*, également connue sous le nom d'ortie, par évaluation de son pouvoir antioxydant, adsorbant et inhibiteur de corrosion. L'ortie est une plante très commune en Algérie et appréciée pour ses qualités nutritionnelles et ses propriétés biologiques. Elle est riche en flavonoïdes, en composés phénoliques, en acides organiques, en lectines, en polysaccharides, en stérols, en lignanes, en vitamines (notamment A, C et K), en minéraux (comme le fer, le calcium et le magnésium) et en protéines bénéfiques pour la santé.

Le travail de cette thèse s'articule autour de cinq chapitres : le premier est consacré à une étude bibliographique exhaustive sur les plantes médicinales et leurs propriétés biologiques ; le second chapitre porte sur le phénomène d'adsorption et des généralités sur les colorants ; le troisième est dédié à la corrosion et aux inhibiteurs verts ; le quatrième présente les matériels produits et protocoles expérimentaux utilisés. Enfin, le cinquième chapitre, qui constitue la partie la plus importante de ce travail, expose les principaux résultats obtenus accompagnés de leurs discussions et finalisé par une conclusion générale et quelques perspectives à explorer.

# **Chapitre I**

Plantes médicinales et activité

biologique

## **I.1. Introduction**

Les plantes médicinales sont celles qui ont des capacités thérapeutiques, elles peuvent être obtenues de la nature ou de l'agriculture. Ces plantes peuvent également être utilisées fraîches ou séchées, ou la matière première peut être utilisée dans la fabrication de divers extraits liquides et solides. L'intérêt des plantes médicinales, aromatiques et toxiques remonte aux débuts de l'existence humaine, où l'homme, par nature, a commencé à rechercher des moyens d'atténuer ses douleurs et de traiter ses maladies en utilisant les plantes qui l'entourent. Avec le développement de la société humaine, certains de ses membres se sont spécialisés dans la collecte d'herbes et de plantes médicinales, et l'une de leurs tâches était de préparer des médicaments à partir d'herbes et de les prescrire pour des problèmes médicaux. Les Romains et les Grecs ont contribué au développement scientifique des plantes médicinales, car leurs références comprenaient environ 5 000 types de plantes médicinales, puis sont venus les scientifiques arabes et musulmans, car ils ont joué un rôle de premier plan dans l'enrichissement des connaissances sur les herbes et les plantes médicinales[10].

## **I.2. Historique**

La médecine par les plantes remonte à l'aube de l'humanité, Aux temps préhistoriques, les chasseurs-cueilleurs ne se limitaient pas à consommer des plantes, ils s'en servaient aussi pour se soigner. Néanmoins, la découverte des vertus bienfaitrices des plantes par l'homme s'est produite de manière progressive, principalement grâce à l'évolution des rapports sociaux, notamment à partir du néolithique (8000 ans av. J.C.), période marquée par l'avènement de l'agriculture et de la sédentarisation[11]. Au fil des siècles, la connaissance des plantes médicinales et des remèdes à base de végétaux n'a cessé de progresser. Le XVe siècle est même surnommé « le siècle des plantes ». À cette époque, les jardins botaniques fleurissent. On y enseigne la botanique, bien sûr, mais aussi l'usage des plantes médicinales. Et les herboristes rapportent de leurs voyages des plantes exotiques qui contribuent à enrichir la pharmacopée européenne des drogues des nouveaux mondes[12]. Les Espagnols introduisent sur le vieux Continent, entre autres, le quinquina, la verveine citronnée, le tabac, la salsepareille et de nombreux végétaux à usage alimentaire et médicinal. Un siècle plus tard, Paracelse révolutionnera le petit monde des herboristes. Cet alchimiste, astrologue et médecin suisse à qui l'on doit la célèbre formule « Tout est poison, rien n'est poison, c'est la dose qui fait le poison », est le père de la toxicologie.

Durant l'époque de la civilisation arabo-musulmane, qui s'étendait de l'Inde à l'Espagne, la pharmacologie a connu un essor considérable. De nombreuses techniques médicales

pharmaceutiques et botaniques ont été développées, et de nombreux livres ont été traduits du grec, du latin et du perse[13]. Parmi les traducteurs musulmans qui ont largement contribué à ces traductions, qui sont plus de 230 manuscrits, on peut citer Abou Bakr Mohamed Ibn Zakaria El Razi (865-925). Parmi ses écrits les plus importants figure le livre "El Haoui" (Le contenant), qui était une synthèse de toutes les connaissances médicales depuis Hippocrate. Après El Razi, le médecin musulman le plus célèbre est Abu Ali Ibn Sina (980-1037). Dès l'âge de 17 ans, il s'est consacré à la médecine et a écrit son célèbre livre intitulé "El Kanoun fi Tib", qui a été traduit et utilisé comme référence dans le monde entier jusqu'à aujourd'hui. Ibn al-Baytar (1197-1248) est indéniablement considéré comme le plus grand parmi eux. Originaire de Malaga, il émigra vers l'Orient où il rédigea l'ouvrage très complet intitulé "al jami'a li mofradet el adwiya (Traité des Simples)", cet ouvrage contenait une liste de 1400 préparations et plantes médicinales, dont 300 plantes qui étaient mentionnées pour la première fois[14][15]. Ce sont les pionniers arabes qui ont conféré à la pharmacie son caractère scientifique, les traditions pharmaceutiques arabes furent transmises en Europe et exercèrent une influence significative sur les grandes universités de l'époque du 9e siècle[14].

À ce jour, 70 % des médicaments ont été dérivés de sources végétales, tandis que moins de 4 % des composants organiques du monde végétal ont été explorés. Les plantes constituent ainsi une source inépuisable de médicaments, détenant encore de nombreux secrets à nous délivrer. En Algérie, les plantes médicinales font partie d'une tradition de loin. Elles ont eu une grande influence et occupé une place importante dans la vie quotidienne des algériens[16], dans les régions côtières, montagneuses et même sahariennes, les plantes poussent en abondance donnant lieu à une importante diversité biologique. Ces végétaux offrent un réservoir potentiel de remèdes naturels, utilisables en traitement curatives que préventives[17].

### **I.3. Chimie des plantes**

En botanique, les molécules naturellement synthétisées peuvent être classifiées en deux grandes catégories : Les métabolites primaires et les métabolites secondaires.

#### **I.3.1. Molécules issues du métabolisme primaire**

Le métabolisme primaire est le processus biologique essentiel au fonctionnement de tous les organismes vivants, il s'agit des composés qui sont produits dans toutes les cellules et qui jouent un rôle central dans le métabolisme, la reproduction de ces cellules et la dégradation de molécules vitales pour la croissance. Ces molécules comprennent les acides nucléiques, les acides aminés communs, les acides gras et les sucres[18].

### **I.3.1.1. Les glucides**

Les glucides jouent un rôle essentiel dans le métabolisme en fournissant une source d'énergie pour les cellules et en agissant comme des précurseurs pour la synthèse d'autres molécules vitales dans les organismes vivants, Ils se trouvent largement dans les aliments tels que les végétaux sous différentes formes: polymères énergétiques (amidon) ou structuraux (cellulose, pectines...), sucres simples et hétérosides[18].

### **I.3.1.2. Les lipides**

Les lipides jouent un rôle crucial dans le fonctionnement du corps, allant de la régulation énergétique à la structure cellulaire, ils sont constitués de molécules d'acides gras liées à un groupe glycérol pour former des triglycérides, les acides gras peuvent être saturés (sans doubles liaisons) ou insaturés (avec une ou plusieurs doubles liaisons)[19].

### **I.3.1.3. Les acides aminés et organiques**

Ces métabolites primaires polaires se retrouvent dans diverses parties des plantes, les fruits et le jus d'argousier renferment dix-huit acides aminés parmi lesquels les plus prédominants sont l'acide aspartique, la proline et la thréonine. Des acides organiques sont également présents tels que l'acide malique(A), l'acide quinique (B) et l'acide citrique(C)[19].

### **I.3.2. Molécules issues du métabolisme secondaire**

Ils sont largement dispersés et très variés d'une espèce à l'autre, résultent de réactions chimiques ultérieures, les composés phénoliques sont largement répandus dans le règne végétal (Tab.I.1), se trouvant dans les racines, les feuilles, les fruits et l'écorce. Ils constituent environ 2 à 3% de la matière organique des plantes atteignant parfois jusqu'à 10% voire davantage dans certains cas[20].

**Tab.I.1** : Les classes les plus importantes des composés phénoliques dans les plantes[21]

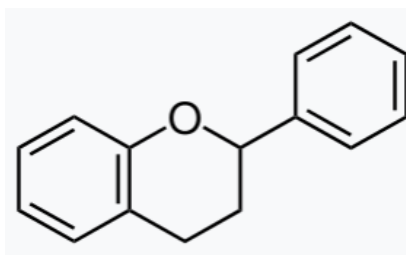
Nombre d'atomes de carbone	Squelette de base	Classe
6	C6	phénols simples, benzoquinones
7	C6 - C1	acides phénoliques
8	C6 - C2	acétophénone, acide phénylacétique
9	C6 - C3	acide hydroxycinnamique, polypropène coumarine, isocoumarine
10	C6 - C4	Naphtoquinone
13	C6 - C1 - C6	xanthone

14	C6 - C2 - C6	stilbène, anthraquinone
15	C6 - C3 - C6	flavonoïdes, isoflavonoïdes
18	(C6 - C3) 2	lignanes, neolignanes
30	(C6 - C3 - C6) 2	biflavonoïdes
n	(C6 - C3) n	lignanes
	(C6) n	catecholmelanine
	(C6 - C3 - C6) n	(tanins condensés)

Parmi ces substances, on distingue : les flavonoïdes, les alcaloïdes, les tanins, les saponines, etc....

### I.3.2.1. Flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des composés phénoliques dérivant du phényle – 2 – Chromone qui ont une structure chimique caractéristique comprenant un noyau de flavane, possédant le même élément structural de base, C6 - C 3 - C 6 avec deux noyaux aromatiques et un hétérocycle (Fig.I.1). Ils sont responsables de la coloration des fleurs, des fruits et des feuilles dans de nombreuses plantes, contribuant ainsi à leur attractivité pour les pollinisateurs[22].

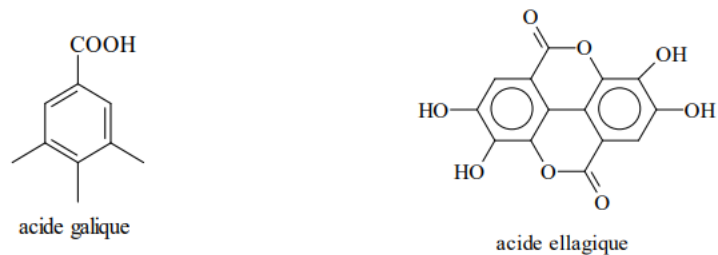


**Fig.I.1.** Squelette de base des flavonoïdes

### I.3.2.2. Tanins

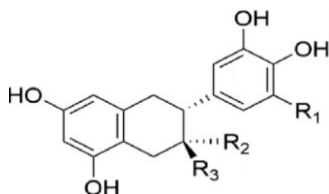
Les tanins sont des composés polyphénoliques, hydrosolubles, qui ont la capacité de se lier aux protéines et aux acides aminés, très répandus dans tout le règne végétal. Ils sont souvent responsables de la saveur astringente que l'on trouve dans certains aliments. Les tanins sont classés en deux groupes selon leur structure chimique :

a- **Tanins hydrolysables** : Ce sont des esters du glucose et d'un nombre variable de molécules d'acides phénolique qui sont : l'acide gallique dans le cas des tanins galliques et l'acide ellagique dans le cas des Tanins ellagique (Fig.I.2).



**Fig.I.2.** Structures d'acide gallique et d'acide ellagique

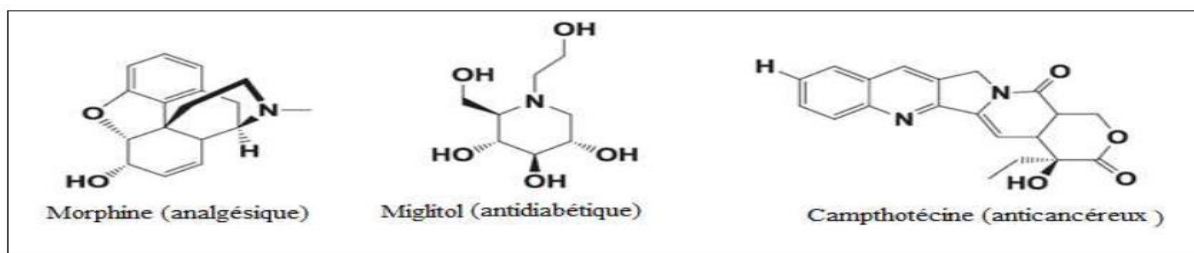
b- **Tanins condensés** : Les tanins condensés sont également connus sous le nom de proanthocyanidines, ils sont des polymères flavaniques constitué d'unités de flavan-3-ols (Fig.I.3). Ils sont considérés comme de puissants antioxydants, ce qui signifie qu'ils peuvent aider à neutraliser les radicaux libres et à protéger les cellules du corps contre les dommages oxydatifs.



**Fig.I.3.** Structure de Flavan-3-Ol

### I.3.2.3. Alcaloïdes

Le vocable "alcaloïde" (du terme arabe "al kaly", signifiant la soude, et du grec "eidos", signifiant l'aspect) a été introduit par W. Meisner au début du XIXe siècle pour décrire des substances naturelles agissant comme des bases, similaires aux "alcalis". Il n'existe pas de définition simple et précise des alcaloïdes, et la démarcation entre les alcaloïdes et les autres métabolites azotés naturels peut parfois s'avérer complexe[23]. Les alcaloïdes renferment un atome d'azote dans la structure qui les rend pharmaceutiquement très actifs, ces composés peuvent avoir des effets variés sur les organismes, parfois en agissant sur le système nerveux ou en modifiant les réponses physiologiques comme la maladie de Parkinson[20]. Certains alcaloïdes ont des applications médicales et sont utilisés dans la fabrication de médicaments tels que la morphine et la quinine (Fig.I.4).



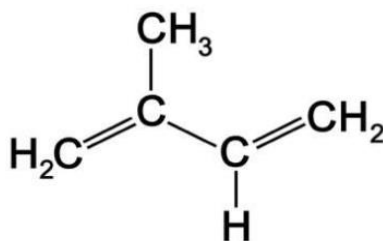
**Fig.I.4.** Structures de quelques alcaloïdes.

### I.3.2.4. Coumarines

Les coumarines sont une classe importante de composés issus du métabolisme secondaire appartenant à la famille des phénols, le nom de coumarine vient de «cumaru» qui est le nom de l'arbre de tonka (*dipteryx odorata willd, fabaceae*), dans une langue amazonienne dont les fèves contiennent 1 à 3% de coumarine, elles se trouvent dans de nombreuses espèces végétales et possèdent des propriétés très diverses. Les familles végétales les plus riches en coumarines incluent les légumineuses, les rutacées, les apiacées et les thymeleacées. Ces composés se retrouvent dans toutes les parties de la plante, en particulier dans les fruits et les graines. Présentes à l'état libre ou sous forme combinée avec des sucres, les coumarines sont également responsables de l'odeur distinctive du foin[24].

### I.3.2.5. Terpènes

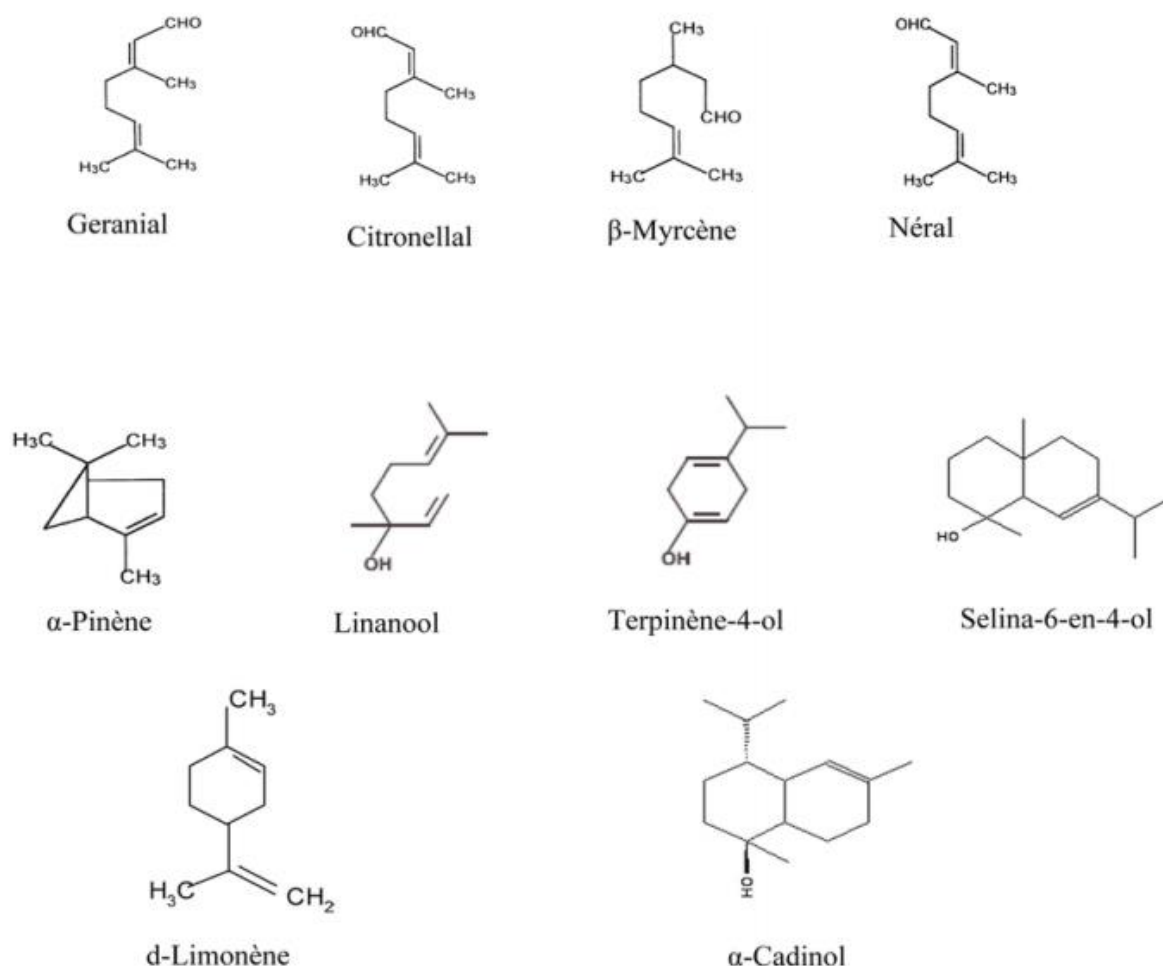
Les terpènes sont des hydrocarbures naturels pouvant avoir une structure cyclique ou linéaire. Leur formule générale est leur formule brute est  $(C_5H_x)_n$  dont le x est variable en fonction du degré d'insaturation de la molécule et n peut prendre des valeurs de (1-8) sauf dans les polyterpènes où il peut atteindre plus de 100 (caoutchouc). La molécule de base est l'isoprène de formule  $C_5H_8$  (Fig.I.5) [25]. Ces composés sont majoritairement d'origine végétale. Ils sont synthétisés par les plantes, les organismes marins, les champignons et même par les animaux.



**Fig.I.5.** Structure de la molécule d'isoprène.

### I.3.2.6. Huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des extraits liquides concentrés de plantes aromatiques marqués par une odeur forte et caractéristique, les terpènes (principalement les monoterpènes) représentent la majeure partie (environ 90%) de ces composants, elles sont obtenues par distillation par la vapeur d'eau. Chaque huile essentielle possède des propriétés spécifiques en fonction de la plante dont elle est extraite. Les huiles essentielles n'existent que chez les végétaux supérieurs. Elles sont produites dans le cytoplasme des cellules sécrétrices et s'accumulent en général dans des cellules glandulaires spécialisées[26]. Les huiles essentielles sont composées de divers constituants chimiques, chacun ayant des propriétés spécifiques. Ces constituants appartiennent principalement à des familles chimiques, notamment des hydrocarbures, des alcools, des esters, des aldéhydes, des phénols, des cétones et des oxydes. La figure I.6 présente la structure de quelque composants retrouvés dans les huiles essentielles.



**Fig.I.6.** Structures rencontrées dans les huiles essentielles.

#### IV. Utilisation des plantes médicinales

Les plantes médicinales sont des sources mondialement précieuses, elles disparaissent à grande vitesse[27], la guérison par les plantes médicinales est aussi ancienne que l'humanité elle-même dont il existe de nombreuses preuves provenant de diverses sources : documents écrits, monuments préservés et même plantes médicinales originales. La prise de conscience de l'utilisation des plantes médicinales est le résultat de nombreuses années de lutte contre les maladies grâce auxquelles l'homme a appris à rechercher des médicaments dans les graines, les corps fruitiers et d'autres parties des plantes[28]. Pour les reconnaître, l'homme devait alors examiner leur structure morphologique, car elle constituait un indice de leur utilité. Ainsi, la pulmonaire, caractérisée par des feuilles allongées tachetées de blanc évoquant les lobes des poumons, était logiquement préconisée pour les problèmes respiratoires. De même, la colchique, avec son bulbe en forme de gros orteil, était associée exclusivement au traitement de la goutte. Ce raisonnement, bien que quelque peu simpliste, repose sur le principe selon lequel les substances similaires traitent des affections similaires, demeurant ainsi l'une des théories fondamentales moderne.

Récemment, l'utilisation des plantes médicinales est devenue une question clé dans les pays industrialisés et en développement. En standardisant et en évaluant la santé des composés actifs dérivés de plantes, les médicaments à base de plantes peuvent contribuer à l'émergence d'une nouvelle ère du système de santé pour traiter les maladies humaines à l'avenir. On assiste chaque année à la naissance de nouveaux médicaments obtenus de la nature ou par synthèse, ils sont classés en trois groupes selon leurs origines :

a- **Origine naturelle** : on peut citer des alcaloïdes tels que la morphine, reconnue pour ses propriétés analgésiques, l'ergotamine qui s'avère efficace contre les migraines, la vinblastine et la vincristine, utilisées avec succès dans le traitement de la leucémie, ainsi que la vincamine qui contribue à améliorer la circulation cérébrale. Parmi les hétérosides, on trouve la digitaline et la digoxine, qui sont utilisées pour traiter les insuffisances cardiaques chroniques. La découverte de ces substances a eu un impact particulièrement significatif [29].

b- **Origine synthétique** : les principes actifs des végétaux inspirent la préparation des médicaments de synthèse. Par exemple, la structure de l'aspirine (acide acétylsalicylique) présente des similitudes avec celle de la salicine extraite des écorces de saule, de même pour les anticoagulants, les anesthésiques locaux, les antimalariques (contre la malaria) et les curarisants (paralysant les muscles) de synthèse [29].

c- **Origine hémisynthétique** : les plantes fournissent des précurseurs pour la préparation de médicaments. Par exemple, on trouve chez des végétaux comme le Dioscorea, le Fénugrec et certaines Agaves, des stéroïdes, inactifs par eux-mêmes, mais dont le chimiste peut modifier la structure pour fabriquer d'autres composés [29].

La méthode de préparation et l'origine d'un produit phytothérapeutique peuvent influencer la concentration d'ingrédients actifs. De même, le moment et la saison de la récolte de la plante ainsi que le type de sol dans lequel elle se développe, peuvent également exercer une influence sur son efficacité [30]. En effet, les propriétés de la plante médicinale ont fait l'objet de démonstrations scientifiques expérimentales chez l'animal et par la suite chez l'homme. Ces études démontrent l'activité et les propriétés des extraits totaux de la plante ou de certains de ses principes actifs confirment ou infirment les données issues de la tradition et permettent une utilisation de la plante.

## **V. Activité biologique de plantes médicinales**

L'activité biologique des plantes médicinales est vaste et diversifiée, elles sont utilisées depuis des millénaires pour leurs propriétés thérapeutiques. Les activités biologiques sont souvent liées aux composés chimiques qu'elles contiennent dont le mode d'action connaît un regain d'intérêt.

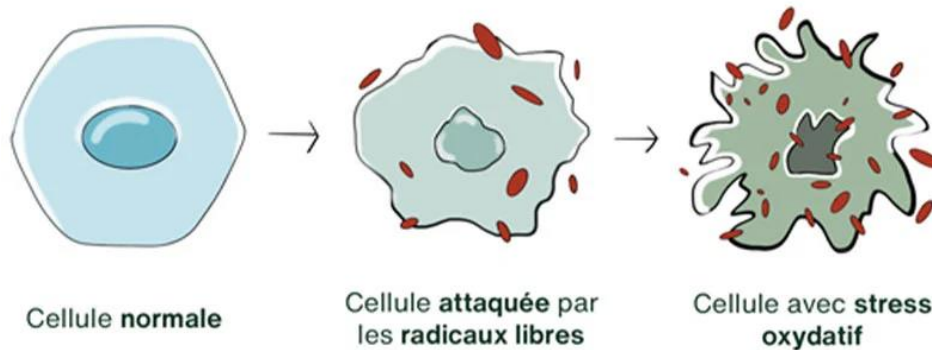
### **V.1. Activité antioxydante**

Nos cellules et tissus peuvent être exposés à diverses formes d'agressions, qu'elles soient d'ordre physique (traumatisme, irradiation, hyper ou hypothermie), chimique (acidose, toxines) ou métabolique (exposition à des xénobiotiques, privation d'un facteur hormonal ou de croissance). Dans ce contexte, l'oxygène moléculaire est un élément crucial pour les organismes vivants, car il joue un rôle essentiel dans la production d'énergie en oxydant la matière organique. Cependant, une partie de cet oxygène moléculaire (environ 1 à 2 %) peut capter d'une manière univalente un électron conduisant à la formation des espèces partiellement réduites et fortement toxiques appelées les radicaux libres ou encore les espèces réactives de l'oxygène (ERO)[31].

#### **V.1.1. Radicaux libres et stress oxydatif**

De nombreuses réactions biologiques nécessaires pour le bon fonctionnement de l'organisme se produisent au sein des cellules et des tissus. Ces réactions provoquent souvent la génération d'espèces avec des électrons non appariés appelés radicaux libres [32]. Ces dernières sont cependant contrôlées par les antioxydants. Un stress oxydatif survient lorsque l'équilibre est rompu en faveur des radicaux libres (Fig.I.7). Toutefois, une production excessive de

ces molécules réactives ou une insuffisance des mécanismes antioxydants peut déséquilibrer la balance oxydant/antioxydant[33].



**Fig.I.7.** Stress oxydant.

Les causes de ce déséquilibre sont multiples et peuvent inclure l'exposition aux radiations ionisantes (exposition importante au soleil, radioactivité artificielle ou naturelle), la pollution, le contact avec certains pesticides et solvants, la consommation de tabac et d'alcool la pratique du sport intensif et tout processus susceptible de surcharger les réactions de détoxification hépatique, notamment une perte de poids importante [34].

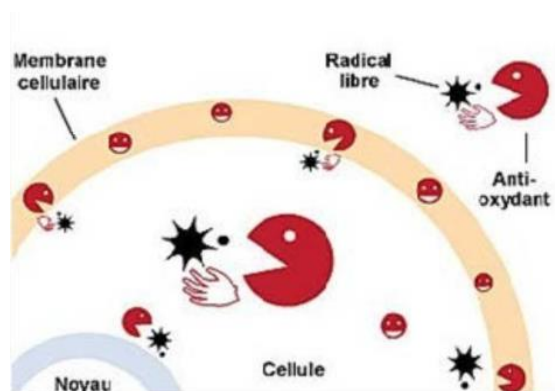
## **V.1.2. Antioxydants**

Les antioxydants peuvent être définis comme des substances présentes en faible concentration par rapport au substrat oxydable, mais capables de ralentir ou d'inhiber le processus d'oxydation de ce substrat. Cette définition fonctionnelle s'applique à un grand nombre de substances, comprenant des enzymes aux propriétés catalytiques spécifiques, mais aussi de petites molécules hydro- ou liposolubles. Cette grande variété physico-chimique autorise la présence d'antioxydants dans tous les compartiments de l'organisme, qu'ils soient intracellulaires, membranaires ou extracellulaires [35].

### **V.1.2.1. Principe des antioxydants**

La réaction d'oxydation est fréquemment une réaction en chaîne, les antioxydants bloquent cette chaîne et empêchent ainsi les radicaux libres d'attaquer les cellules du corps. Les antioxydants vont se lier aux radicaux libres, réalisant une réaction d'oxydation avec eux, ce qui va

les rendre inoffensifs et donc rendre impossible leurs oxydations par les protéines ou les acides gras (Fig.I.8).



**Fig.I.8.** Principe des antioxydants.

#### **V.1.2.2. Antioxydants enzymatiques**

L'organisme humain possède un système enzymatique antioxydant, il contribue à maintenir l'équilibre redox au sein des cellules, les antioxydants enzymatiques agissent en cascade pour neutraliser les espèces réactives de l'oxygène, également appelées radicaux libres et les catalyseurs de leur formation. Leur fonctionnement coordonné est essentiel pour prévenir les dommages oxydatifs dans les cellules et protéger contre le stress oxydatif [36]. Leur rôle est crucial aussi pour augmenter l'activité des systèmes de réparation et éliminer les molécules endommagées.

#### **V.1.2.3. Antioxydants non enzymatiques**

Ce sont des antioxydants naturels ayant la capacité de prévenir les dommages oxydatifs. Ils peuvent agir en tant que piègeurs de radicaux libres, intervenant directement sur les molécules prooxydantes ou de manière indirecte. Ce type d'antioxydants possède un avantage considérable par rapport aux antioxydants enzymatiques. Du fait de leur petite taille, ils peuvent en effet pénétrer facilement au cœur des cellules et se localiser à proximité des cibles biologiques[36]. Ces antioxydants appartiennent à une vaste catégorie de substances, qu'elles soient hydrophiles ou lipophiles, et une partie d'entre elles est générée par l'organisme au cours de processus biosynthétiques.

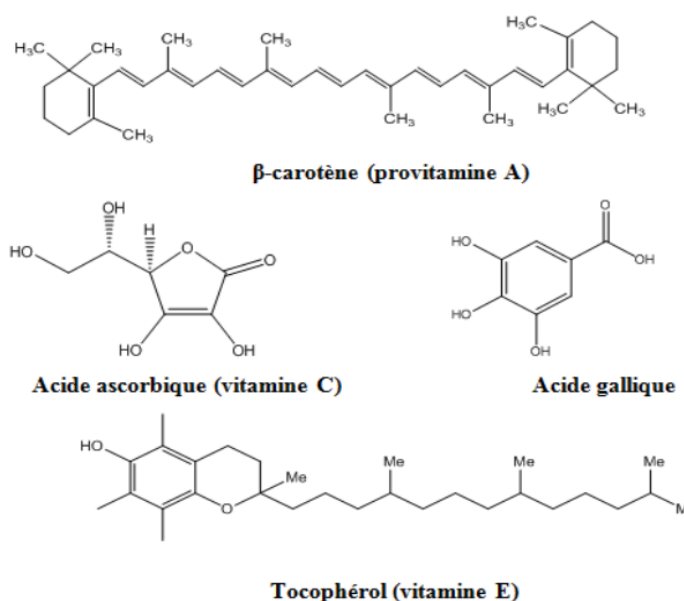
#### **V.1.2.4. Antioxydants de synthèse**

De nombreux antioxydants synthétiques ont des structures moléculaires qui sont fréquemment dérivées de celles des antioxydants naturels[37]. Pour une utilisation pratique, les antioxydants doivent remplir les conditions suivantes : Ils ne doivent pas être toxiques, ils

doivent être hautement actifs à des faibles concentrations (0.01-0.02%) et doivent être présents à la surface ou dans la phase grasse de l'aliment[38]. Cependant, il reste à les considérer comme des corps étrangers au système biologique.

### V.1.3. Évaluation des propriétés anti-oxydantes

L'activité antioxydante d'un composé se définit par sa capacité à résister à l'oxydation, parmi les antioxydants les plus reconnus figurent le  $\beta$ -carotène (provitamine A), l'acide ascorbique (vitamine C), le tocophérol (vitamine E), ainsi que les composés phénoliques tels que l'acide gallique (Fig.I.9).



**Fig.I.9.** Structure des antioxydants.

Cependant, la majorité des structures des antioxydants contiennent des groupes hydroxyphénoliques, dont les propriétés antioxydantes sont attribuées en partie à la capacité de ces composés naturels à capturer les radicaux libres tels que les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ) et les superoxydes ( $\text{O}_2\cdot$ )[39]. Différentes méthodes sont disponibles pour évaluer, in vitro, l'activité antioxydante par capture de différents radicaux. Parmi celles-ci, on compte le piégeage des peroxydes  $\text{ROO}\cdot$  par les méthodes ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity)[40] et TRAP (Total Radical-Trapping Antioxidant Parameter)[41], la mesure des ions ferriques par la méthode FRAP (Ferric ion Reducing Antioxidant Parameter)[42], ainsi que la méthode utilisant le radical libre DPPH $\cdot$  (diphényl-picrylhydrazyle)[43], ce dernier est largement utilisé au niveau de l'évolution des extraits naturels très riches en composés phénoliques et des composés possédant la fonction OH[44].

## **V.2. Activité antibactérienne**

De nombreuses études expérimentales récentes suggèrent que les composés bioactifs tel que les flavonoïdes, très abondants dans les plantes médicinales et alimentaires possèdent des propriétés antibactériennes ; ils pourraient ainsi jouer un rôle dans la prévention des maladies infectieuses. Dans cette perspective, l'application de ces nouvelles substances nécessite des recherches approfondies, y compris des études cliniques, pour garantir l'efficacité et la sécurité des traitements basés sur les plantes.

### **V.2.1. Définition**

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires et procaryotes car ils ne possèdent pas de noyau délimité par une membrane nucléaire, Elles constituent l'un des principaux groupes de micro-organismes présents sur la terre. Les bactéries se reproduisent généralement par division cellulaire binaire ; Elles peuvent être classées en différentes formes (sphériques, en bâtonnets, en spirales) et dont leurs structures ne sont visibles qu'en microscopie électronique[45].

### **V.2.2. Importance des bactéries**

Les bactéries jouent un rôle crucial lors des processus biogéochimiques responsables du cycle des éléments sur la planète, elles participent pour une très large part à l'équilibre biologique existant à la surface de la Terre et notamment le cycle des nutriments des sols en fixant de l'azote ; elles ont donc un rôle dans la fertilité des sols pour l'agriculture et la décomposition des matières organiques. À ce titre, les eaux naturelles sont des habitats microbiens très importants ; les matières organiques en suspension et les minéraux dissous permettent le développement des bactéries et en participant par la suite à l'autoépuration des eaux. D'autre part, les bactéries peuvent être utilisées à l'échelle industrielle dans plusieurs domaines et secteurs, tels que le secteur agroalimentaire [46] lors de la fabrication des produits laitiers, la récupération des métaux d'intérêts économiques à partir de minerais et le traitement des eaux usées. Elles peuvent aussi être très utiles à l'humain pour produire des substances chimiques appelées antibiotiques, qui peuvent être utilisés en médecine pour traiter des infections et empêcher la croissance d'autres micro-organismes.

### **V. 3. Activité anti-inflammatoire**

Certaines plantes médicinales possèdent des propriétés anti-inflammatoires, utiles pour traiter les affections inflammatoires et toute agression extérieure (infection, blessure, agression mécanique, etc).

#### **V. 3.1. Définition**

L'inflammation ou réaction inflammatoire représente la réponse des tissus à une blessure visant à orienter les molécules sériques et les cellules du système immunitaire vers le site de la lésion tissulaire [47]. L'inflammation est un processus habituellement bénéfique, Toutefois, elle peut devenir néfaste en raison de l'agressivité du pathogène, de sa persistance, ou encore d'une régulation anormale de processus inflammatoire[48]. Deux stades de l'inflammation existent, l'inflammation aiguë et chronique.

#### **V. 3.2. Processus d'inflammation**

L'inflammation aiguë est une étape initiale de l'inflammation (de l'immunité innée), qui est médiée par l'activation du système immunitaire. A ce titre, les cellules inflammatoires produisent également des médiateurs solubles, tels que les métabolites de l'acide arachidonique ou linoléique, des cytokines et des chimiokines, qui agissent par le recrutement de cellules inflammatoires plus loin du site de la lésion et la production de plus d'espèces réactives. D'autre part, la réponse inflammatoire chronique est caractérisée par une réponse persistante et prolongée dans le temps souvent sur des périodes allant de plusieurs mois à des années. Elle est considérée comme être causée par l'engagement persistant des réponses de l'immunité innée et acquise[49].

#### **V.3.3. Aspects biologiques de l'inflammation**

L'inflammation se caractérise par quatre signes principaux (rougeur, œdème, chaleur, douleur) qui résultent d'une augmentation du flux sanguin et de l'augmentation de la perméabilité capillaire permettant aux compléments, aux anticorps et aux cytokines de franchir la barrière endothéliale et de la migration des leucocytes vers le tissu lésé pour une réparation de la lésion [50]. Les inducteurs d'inflammation sont nombreux et variés, incluant des facteurs infectieux et des irritants chimiques qui déclenchent le processus inflammatoire dans l'organisme. Ils peuvent être endogènes ou exogènes.

a. **Inducteurs endogènes** : proviennent de l'intérieur du corps comme les réactions inflammatoires secondaires, la mort cellulaire, les cristaux endogènes, et la dégradation de la matrice extracellulaire (MEC) [51].

b. **Inducteurs exogènes** : déclenchant le processus inflammatoire en réponse à des agressions externes, telles que les micro-organismes (bactéries virus), les allergènes, les toxines et les motifs moléculaires associés aux pathogènes [51].

## **VI. Plante *Urtica dioica***

De nombreuses études ont été consacrées au screening phytochimique des principes actifs d'intérêt pharmaceutique, nutraceutique ou encore cosmétique à partir de plantes. L'*Urtica dioica* communément appelée l'ortie est une plante herbacée vivace utilisée par nos ancêtres depuis des millénaires pour traiter de nombreuses maladies [52]. Originnaire des régions froides de l'Europe du Nord et de l'Asie, cette plante colonise aujourd'hui des sols riches en nitrogène à travers le monde entier [53]. Les orties sont très nutritif, plus facile à digérer et riche en minéraux, en vitamine C, et en provitamine A.

### **VI.1. Description botanique**

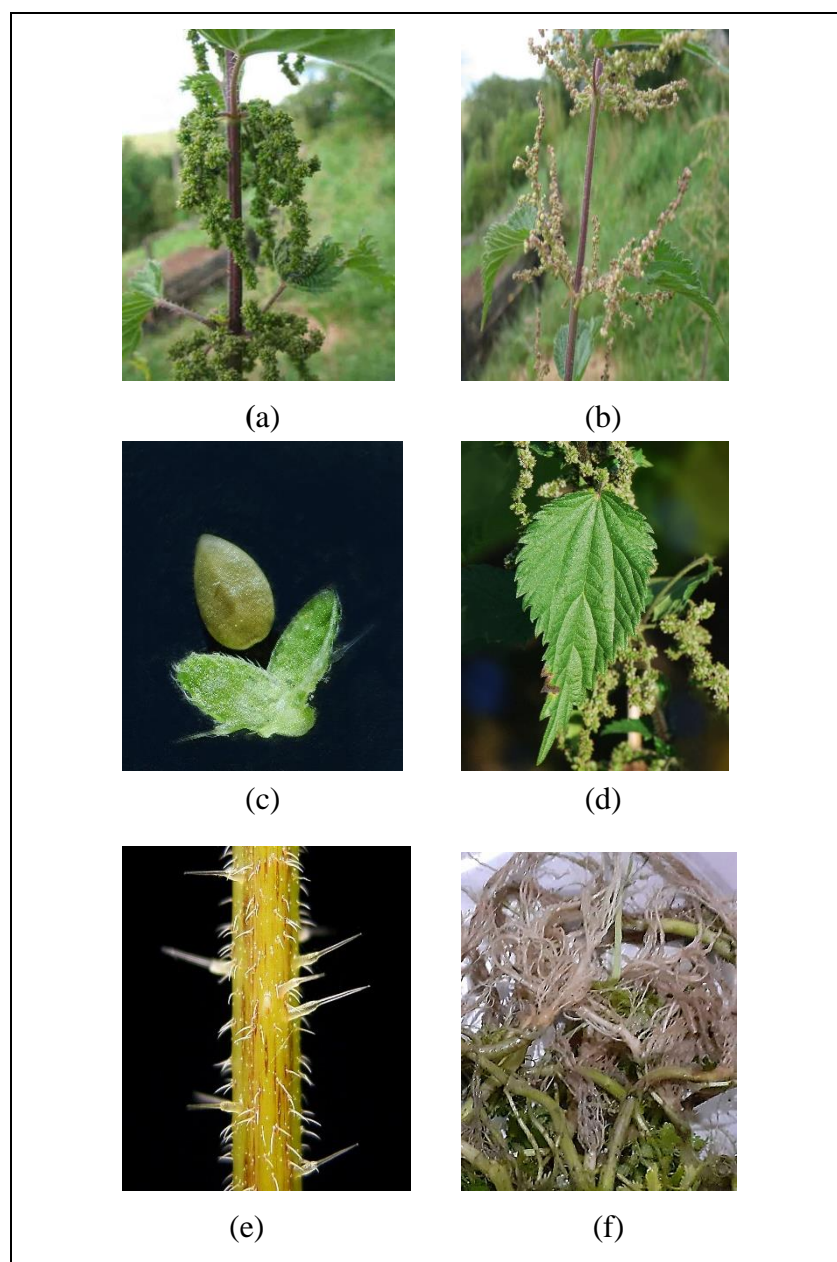
L'ortie appartient à la famille des Urticacées, qui regroupe environ cinquante genres et 700 espèces, et est répandue à travers le monde. La plante se dresse en de nombreuses tiges feuillées atteignant une hauteur comprise entre 0,60 et 1 mètre [54]. Ses feuilles de couleur verte foncée ont une forme ovoïde et des bords dentelés, présentant à leur surface des poils urticants, elles sont responsables des brûlures et des rougeurs au niveau de la peau lorsqu'elle entre en contact avec eux (Fig.I.10).



**Fig.I.10.** *Urtica dioica*.

Les fleurs sont petites, unisexuées et portées par des tiges différentes, Elles sont de couleur jaunâtre lorsqu'elles sont de sexe masculin et verdâtre lorsque celles-ci sont femelles. Les fruits sont des akènes de teinte beige-brun qui émettent une odeur de graine de carotte [40]. Le système racinaire est constitué d'une racine principale qui se divise en racines secondaires fines,

favorisant ainsi l'expansion de la touffe d'ortie [55]. La figure I.11 présente les différentes parties de l'*Urtica dioica*.



**Fig.I.11.** Différentes parties de l'*Urtica dioica*. (a) fleurs femelles, (b) fleurs mâles, (c) fruit (d) feuille (e) poils urticants(f) racines.

## VI.2. Description phytochimique

L'*Urtica dioica* représente une source importante de métabolites primaires et secondaires repartis dans les différentes parties de la plante principalement dans les feuilles et les racines. Les principaux constituants de l'ortie peuvent varier selon la nature du sol, l'origine l'exposition, la partie de la plante et les conditions climatiques. Cela expliquerait les propriétés

brûlantes particulières de l'ortie. À ce titre, de nombreuses études ont confirmé que cette plante possède des propriétés pharmacologiques et nutritionnelles intéressantes en matière de propriétés anti-inflammatoire, anti-oxydante, et anti-microbienne. Cela peut ouvrir de nouvelles perspectives en termes de stratégies thérapeutiques [56].

### VI.2.1. Composition chimique des feuilles

Les éléments minéraux présents dans les feuilles d'ortie sont répertoriés dans le Tab.I.2. Elles sont riches en calcium, magnésium et potassium. En effet, les valeurs fournies par la littérature sont différentes selon l'organe de la plante, l'origine et la période de récolte.

**Tab.I.2 :** Teneur en éléments minéraux des feuilles d'ortie en ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) [57]

Élément chimique		Teneur en ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )
Macro-éléments	Na	296.20
	K	33899.00
	Mg	8699.76
	Ca	28,605
Oligo-éléments	Fe	150.97
	Cu	8.00
	Mn	81.40
	Zn	18.03
	Cr	0.31
	Sn	0.49
	Ni	0.03
Éléments polluants	Pb	0.18
	Cd	0.02
	Hg	ND
	As	0.35

Les feuilles contiennent moins de 1% de polyphénols [58], des vitamines (thiamine, acide ascorbique, acide folique, riboflavine,  $\alpha$  tocophérol, vit. K)[59] et des pigments (caroténoïdes), chlorophylle a et b [60][61]. Elles renferment également 18 acides aminés dont les 8 essentiels ainsi que des acides gras saturés (palmitique, stéarique, myristique), monoinsaturés (palmitoléique et en moindre quantité l'oléique) et polyinsaturés (les acides : linoléique : 11.6%, l' $\alpha$ -linoléique : 40.7% dans les feuilles matures)[62]. D'autres composés sont présents dans les feuilles telles que des lipides, des sucres (fructose, saccharose, glucose, arabinose, rhamnose...), des glycoprotéines, des traces de nicotine, ainsi que de la sécrétine, de l'acide silicique et d'huile essentielle[63].

### **VI.2.2. Composition des fruits**

En général, la composition chimique des fruits mûrs d'ortie contiennent des minéraux (fer, calcium, zinc, cuivre, phosphore, sodium, potassium, magnésium, manganèse, et sélénium), des mucilages formés de différents polysaccharides et de l'huile grasse (forte proportion d'acide linoléique) ainsi que de caroténoïdes[64]. Les graines contiennent une forte proportion d'acide palmitique [63] et une faible quantité d'oméga-3 [61].

### **VI.2.3. Composition de la partie souterraine**

Les constituants chimiques principaux qui se trouvent dans la partie souterraine de l'ortie y compris les racines sont réunis par différentes familles, elles reforment [12]:

- Des acides gras à des proportions différentes tels que les acides palmitoléique, linoléique linoléique,oléique, gadoléique,  $\alpha$ -linoléique, 11-octadecadiénoïque [65].
- Composés phénoliques : en C6-C3 (phénols, scopolétole, aldéhydes, alcools) et en C6-C2 (alcool homovanilique libre et glycosylé).
- Flavonoides : rutine, quercétine, p-hydroxylbenzalcool.
- Acides phénoliques : acide trans-férulique (monomérique), acide ursolique, acide érucique.
- Flavonoides : rutine, quercétine, p-hydroxylbenzalcool.
- Coumarines : scopolétole.
- Triterpènes : acide oléanolique.

# **Chapitre II**

## **Adsorption des colorants**

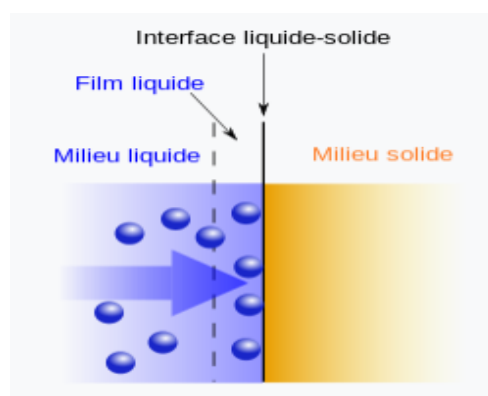
## II.1. Généralité

Aujourd'hui, la technologie de séparation par adsorption constitue un outil puissant et incontournable pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimique, aux applications pharmaceutiques et environnementales. Elle est basée sur une adsorption sélective des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions intermoléculaires qui attirent les molécules vers la surface du matériau adsorbant.

Les premières observations d'adsorption remontent à l'antiquité dont les Grecs anciens avaient remarqué que certaines substances, telles que le charbon, pouvaient purifier l'eau. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par le physicien allemand Heinrich Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz. Néanmoins, la compréhension théorique de l'adsorption était limitée à cette époque. En 1918, le chimiste américain Irving Langmuir a formulé la première théorie cinétique de l'adsorption, établissant le concept d'une monocouche d'adsorbât sur une surface[66][67].

## II.2. Définition

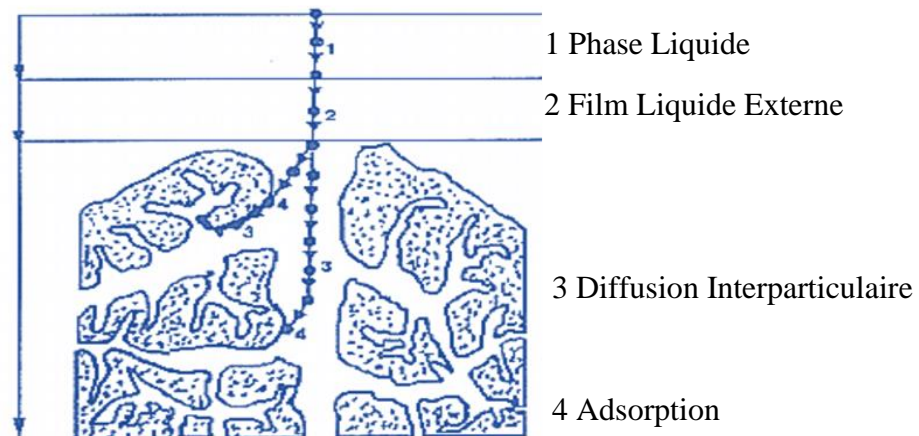
L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus [68] (Fig.II.1). Cette fixation se produit en raison d'interactions attractives entre les particules de l'adsorbât et les sites spécifiques de la surface de l'adsorbant, ces interactions peuvent être de nature physique ou chimique, elles reposent sur la nature des liaisons formées et la quantité d'énergie dégagée lors de la fixation d'une molécule à la surface d'un solide[69]. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent sous l'action de la pression, ou de la température, se nomme la désorption.



**Fig.II.1.** Phénomène d'adsorption

### II.3. Processus d'adsorption

Le processus d'adsorption est basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques. Le processus peut être décomposé en étapes élémentaires successives pour que l'adsorbat termine son parcours en se fixant à un site adsorbant (Fig.II.2) [70].



**Fig.II.2.** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [71]

Avant son adsorption, L'adsorption de molécules d'un soluté peut être décrite en plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile

### II.4. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant l'adsorption peut être classée en deux types : la physisorption et la chimisorption.

#### II.4.1. Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique qui est un processus mettant en jeu des forces des liaisons faibles et de nature physique non-spécifiques, comme les forces d'attraction de Van Der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion dont la force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup> et considérée comme faible. Ce type d'adsorption est largement prépondérant dans la plupart des procédés d'adsorption industriels tels que la purification des gaz, déshydratation de l'air et des gaz et le captage du CO<sub>2</sub> [72].

#### II.4.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

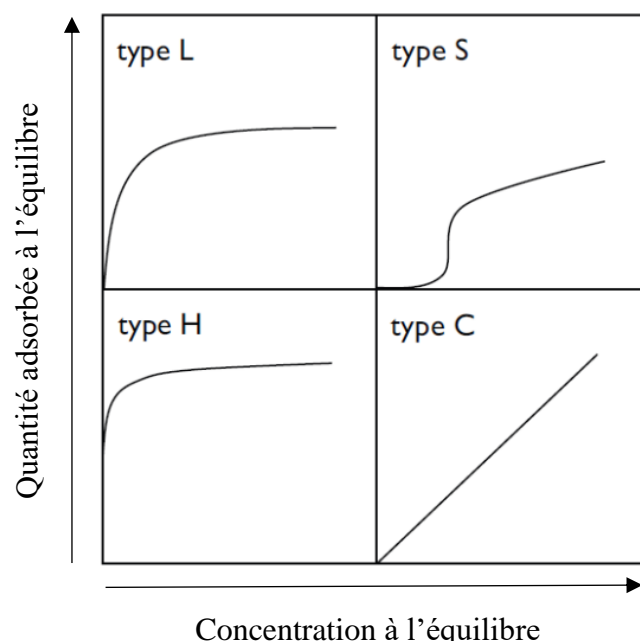
Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec la formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, Ce type d'adsorption est souvent irréversible ou difficilement réversible et se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. La chimisorption engendre la formation d'une couche monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant, éliminant la possibilité de couches multi-moléculaires [73][74] . Les deux types d'adsorption peuvent être distingués en utilisant divers critères (Tab.II.1).

**Tab.II.1.** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 84 KJ/mole	> 84 KJ/mole
Désorption	Plus ou moins parfait	Difficile
État de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche

## II.5. Isothermes d'adsorption

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée, afin d'ajuster les données expérimentales et décrire le processus d'adsorption. Une isotherme d'adsorption est une courbe qui exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la concentration dans la phase liquide ou de la pression (en phase gazeuse) à l'équilibre. L'IUPAC a identifié les types d'isothermes pour décrire l'adsorption de molécules en phase gazeuse [75] tandis que Giles et Smith (1974) [76] en ont répertorié quatre pour l'adsorption de molécules en phase liquide : les isothermes de type L, S, H et C dont les allures sont présentées à la Fig.II.3.



**Fig.II.3.** Classification des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure[76]

**a) Courbe de type L :** Les isothermes de ce type présentent une concavité tournée vers le bas à faible concentration en solution, qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

**b) Courbe de type S :** Les isothermes de ce type présentent une concavité tournée vers le haut à faible concentration.

**c) Courbe de type H :** La section initiale de l'isotherme est pratiquement verticale, indiquant une quantité adsorbée significative à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

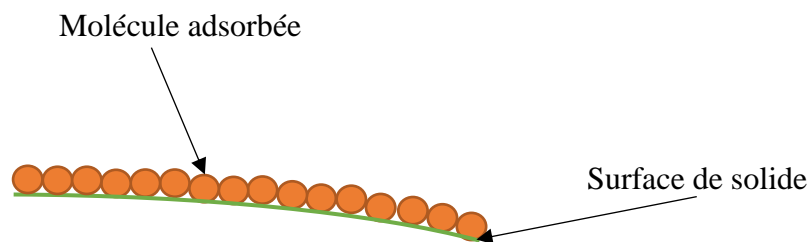
**d) Courbe de type C :** Les isothermes de ce type se distinguent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

## II.5.1. Modélisation des isothermes

De nombreux modèles mathématiques ont été développés afin de représenter les isothermes et de décrire le processus d'adsorption, dont les paramètres obtenus à partir de la modélisation fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les affinités adsorbant-adsorbat et les propriétés de surface à l'équilibre. Les modèles à deux paramètres de Langmuir et Freundlich sont les plus fréquemment utilisés, caractérisant la formation d'une monocouche adsorbée à la surface d'un adsorbant. Il existe d'autres modèles à trois paramètres tels que les modèles Liu, Redlich-Peterson et Langmuir-Freundlich qui peuvent être utilisés pour modéliser des systèmes d'adsorption plus complexes.

### II.5.1.1. Isotherme de Langmuir

En 1916, Langmuir a proposé un modèle cinétique de processus d'adsorption dans lequel chaque molécule s'adsorbe sur un site bien défini avec une énergie indépendante du recouvrement. C'est l'un des premiers modèles utilisés pour décrire l'adsorption. Le modèle est établi à partir de la théorie cinétique des gaz. À ce titre, l'adsorption se produit en une seule couche (Fig.II.4), dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents. Chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule en absence d'interactions entre molécules des sites adjacents.



**Fig.II.4.** Représentation du modèle d'une monocouche[77]

Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses essentielles [78] :

- Les sites d'adsorption dont la répartition sur la surface est uniforme, sont tous identiques et capables de recevoir chacun une seule molécule adsorbée.
- Les interactions latérales sont négligées. Chaque site peut se vider et se remplir indépendamment du degré d'occupation des sites adjacents.
- Les molécules se fixent sur les sites d'adsorption, les molécules sont donc localisées et l'enthalpie d'adsorption demeure constante quel que soit le taux de recouvrement.

A partir de ces hypothèses, l'équation de Langmuir est établie en admettant qu'à l'équilibre d'adsorption, il y a autant de molécules qui s'adsorbent que de molécules qui se désorbent.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot C_e \cdot K_L}{1 + C_e \cdot K_L} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$q_m$  : quantité maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une monocouche de soluté (mg/g)

$C_e$  : concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/L)

$K_L$  : coefficient d'adsorption de Langmuir (L/mg)

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = (K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (\text{II.2})$$

### II.5.1.2. Isotherme de Freundlich

En 1909, Herbert Freundlich a établi une isotherme qui porte son nom, c'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption, elle traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée, expliquée par l'hétérogénéité des sites d'adsorption et la distribution des énergies d'interaction [79]. L'isotherme de Freundlich s'applique à des adsorptions multicouches sur des surfaces hétérogènes, contrairement à l'isotherme de Langmuir qui suppose une absorption monocouche sur une surface homogène.

Le modèle de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L).

$n$  : intensité d'adsorption.

$K_F$  : constante de Freundlich. Elle donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque  $K_F$  augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

La linéarisation de cette relation par passage à une échelle logarithmique donne l'équation comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.4})$$

La forme de l'isotherme est basée sur la valeur de  $1/n$  qui donne une indication sur l'intensité de l'adsorption, et pourra fournir des informations importantes quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. On distingue les différents cas suivants :

- $n$  est supérieur à 1, l'adsorption est favorable
- $n$  est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté

## II.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat en phase liquide fixée sur le solide en fonction du temps décrit les mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption lors de la réaction fluide-solide. L'étude cinétique du processus permet de comprendre le mécanisme d'adsorption, le mode de transfert des solutés de la phase liquide à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Elle permet également de calculer certains paramètres cinétiques tels que la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre [80]. Quatre modèles cinétiques bien connus dans la littérature ont été appliqués pour modéliser les données expérimentales dans notre travail, à savoir le modèle de pseudo-premier ordre (PPO), le modèle de pseudo-second ordre (PSO), le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire [81].

### II.6.1. Modèle de pseudo premier ordre (PPO)

Le modèle a été établi par Lagergren pour l'adsorption en phase liquide, la formulation de ce modèle peut être représentée par l'équation suivante :

Avec 
$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.5})$$

$q_e$  : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (m /g) .

$q_t$  : la capacité d'adsorption au temps  $t$  (mg/ g).

$t$  : le temps de contact (min).

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (\text{II.6})$$

Ce modèle permet de décrire les phénomènes se produisant au cours des premières minutes du processus d'adsorption [82].

### II.6.2. Modèle de pseudo second ordre (PSO)

Le modèle de pseudo second ordre offre une caractérisation des cinétiques d'adsorption en tenant compte à la fois d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs, et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de ce modèle est exprimée par la relation suivante [83] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$k_2$  : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol/min).

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.8})$$

### II.6.3. Modèle d'Elovich

La relation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption sur des adsorbants hétérogènes. Elle s'exprime comme suit[84]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \quad (\text{II.9})$$

Avec :

$\alpha$ : le taux d'adsorption initiale (mg/g/min).

$\beta$ : la constante de désorption (g/mg) liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

l'équation d'Elovich : dans les conditions initiales :  $\alpha \beta \gg t$ ,  $q_t = 0$  à  $t = 0$  et  $q_t = q_t$  à  $t = t$

s'écrit comme suit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.10})$$

#### II.6.4. Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris a été largement appliqué pour l'analyse de processus d'adsorption [85], la cinétique d'adsorption est principalement influencée par la diffusion des solutés à l'intérieur des pores de l'adsorbant.

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_{ipd} t^{1/2} + C \quad (\text{II.11})$$

Où :

$K_{ipd}$  : La constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min<sup>1/2</sup>)

$q_t$  : Quantité adsorbée au temps t (mg.g<sup>-1</sup>)

C : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

Il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux et qui sont les suivantes :

- 1- Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule.
- 2- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante
- 3- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micro et macro pores
- 4- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface adsorption complexation et précipitation.

#### II.7. Approche thermodynamique d'adsorption

L'étude thermodynamique est essentielle pour comprendre les changements énergétiques et l'effet de la température associés à l'interaction entre les molécules d'adsorbant et la surface de l'adsorbant. À ce titre, Les variations de la température jouent un rôle majeur dans les procédés industriels d'adsorption en raison de leur impact sur les performances globales et l'efficacité du processus. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation de Van't Hoff [86].

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (\text{II.12})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.13})$$

$$\ln K = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$K$  : La constante d'équilibre  $K$  ;

$\Delta G^\circ$  : l'enthalpie libre ( $\text{KJ.mole}^{-1}$ ) ;

$\Delta S^\circ$  : variation de l'entropie ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ;

$\Delta H^\circ$  : variation de l'enthalpie ( $\text{KJ.mole}^{-1}$ ) ;

$R$  : La constante des gaz parfait ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) ;

$T$  : température (K).

## **II.8. Facteurs influençant l'adsorption**

De nombreux facteurs peuvent influencer l'équilibre de l'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat qui déterminent l'efficacité, la capacité et la cinétique du processus. Il s'agit des paramètres suivants :

### **II.8.1. Nature de l'adsorbant**

Les adsorbants agissant en milieu liquide initient leur action principalement par leur surface externe, certains adsorbants agissent de manière spécifique, caractérisés par la polarité de leur surface externe, les solides polaires tels que le silicate et l'alumine adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. D'autre part, les solides non polaires, tels que le charbon, préfèrent des substances non polaires [87].

### **II.8.2. Nature de l'adsorbat**

Le taux d'adsorption varie en fonction de la polarité des adsorbants et des adsorbats, plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. De plus la structure moléculaire constitue l'un des principaux paramètres influençant la rétention des adsorbats ; plus la structure moléculaire est volumineuse, plus il devient difficile de la retenir par certaines phases solides [88] .

### **II.8.3. Effet de la température**

Le processus d'adsorption résulte de divers mécanismes à l'interface solide-liquide, Ce processus peut être exothermique, endothermique ou athermique, La température peut affecter à la fois la vitesse d'adsorption, la concentration à l'équilibre et les propriétés thermiques du système.

### **II.8.4. Effet du pH**

L'adsorption dépend fortement du pH de la solution et par conséquent va influencer les charges de surface de l'adsorbant et de l'adsorbat, le degré d'ionisation pour les processus d'adsorption en solution impactant ainsi les interactions électrostatiques et la capacité d'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

## **II.9. Application industrielle de l'adsorption**

Le processus d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide (alumine), ou une substance liquide (complexe moléculaire), gazeuse (monoxyde d'azote). La recherche porte aujourd'hui sur le développement d'adsorbant plus performants, l'amélioration des techniques de régénération et de modélisation, il reste encore beaucoup des phénomènes qu'elle met en jeu pour améliorer ses applications industrielles.

### **II.9.1. Phase gazeuse**

Les principales opérations en phase gazeuse sont la séparation et la purification des gaz, pour la première opération, on peut citer :

- Élimination de la matière organique d'un flux gazeux
- Élimination des composés soufrés
- Déshumidification de l'air et d'autres gaz
- Élimination de CO<sub>2</sub> du gaz naturel

Pour la deuxième opération on cite :

- Séparation des gaz N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>
- H<sub>2</sub>O/éthanol
- Acétone/air

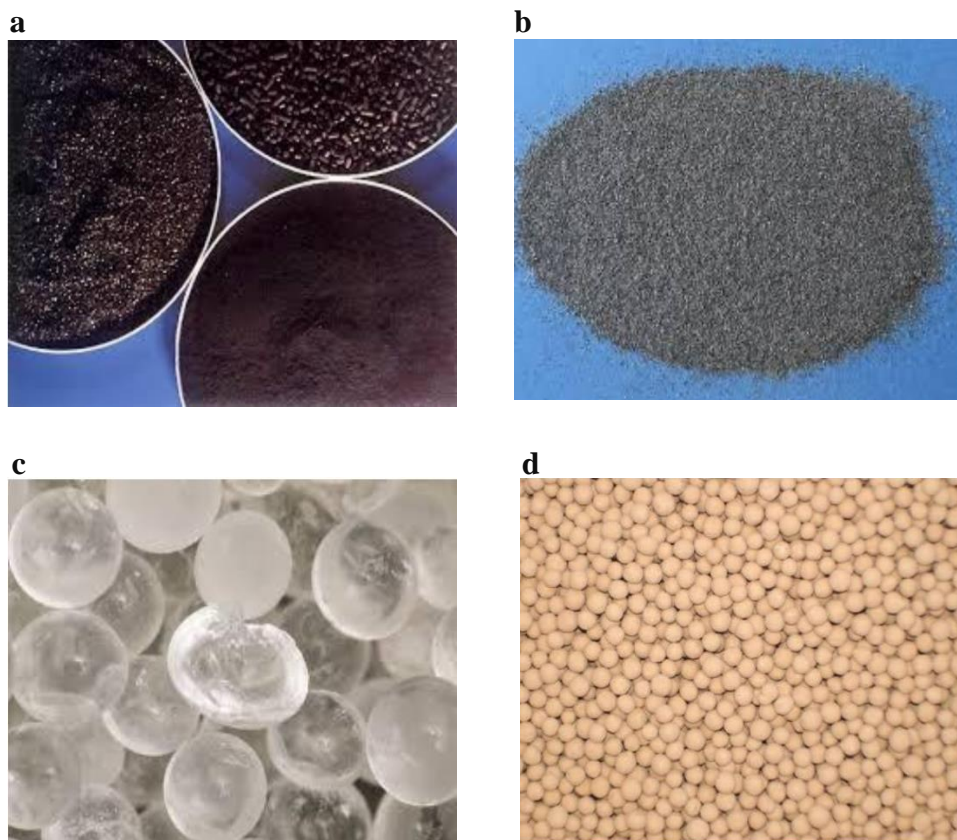
### **II.9.2. Séparations liquides**

Dans ce type d'opération entrent, l'élimination des traces d'humidités dans les essences l'élimination d'odeurs et des goûts la décoloration des produits pétroliers, et des solutions aqueuses de sucre, et le traitement des eaux usées.

## II.10. Principaux adsorbants industriels

Les adsorbants les plus utilisés en industrie sont (Fig.II.5) :

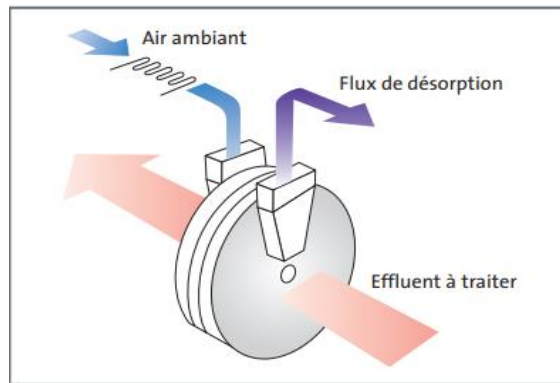
- Les charbons actifs à base de carbone, préparés à haute température sont utilisés pour la purification de CO<sub>2</sub> et des gaz industriels, traitement des eaux et le fractionnement des hydrocarbures grâce à leurs caractéristiques texturales (porosité, aire spécifique) [89].
- Les oxydes d'aluminium fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes et partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides.
- Les silices (silica gel) fabriqués à partir de solutions colloïdales d'acide silicique et employés pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures. Ils peuvent aussi adsorber l'humidité ambiante pour assécher une atmosphère.
- Les tamis moléculaires, ce sont des aluminosilicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Ils diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Ils sont utilisés pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques.



**Fig.II.5.** Principaux adsorbants industriels. a) charbon actif b) oxydes d'aluminium  
c) silices d) tamis moléculaires

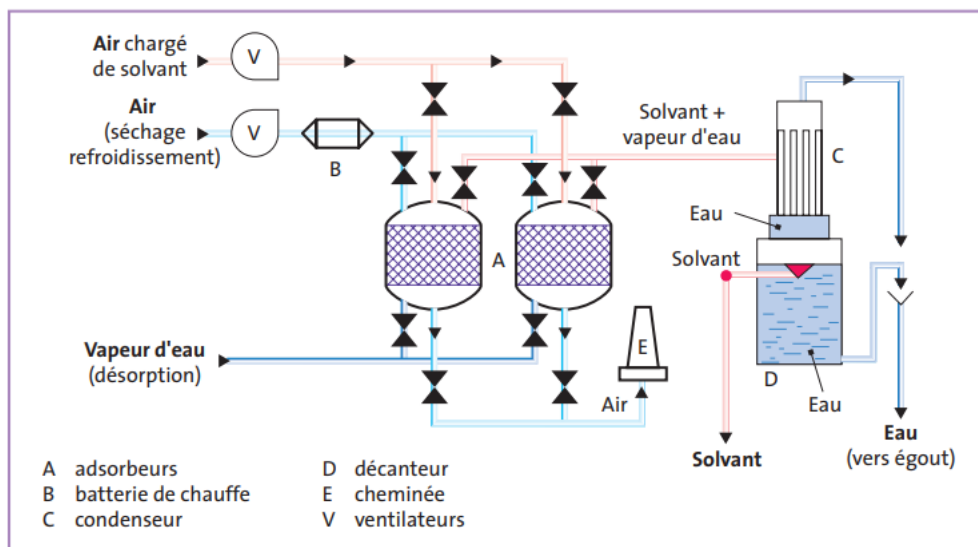
## II.11. Procédés d'adsorption

De façon générale, l'adsorption se fait en lit fixe, en lit fluidisé, sur concentrateur à roue ou encore par injection directe dans les effluents gazeux (Fig.II.6). L'adsorption dynamique en lit fixe est la technique la plus répandue du fait de la faible tenue mécanique des adsorbants; le flux de gaz à traiter traverse le lit, la longueur minimale requise pour permettre l'adsorption complète du composé visé est appelée longueur critique; elle définit la zone d'adsorption à son extrémité, le front d'adsorption progresse au fur et à mesure de la saturation de l'adsorbant, lorsque le front d'adsorption arrive à l'extrémité du lit, on retrouve en aval le composé que l'on veut adsorber (Fig.II.7) [90].



**Fig.II.6.** Adsorption sur élément rotatif

En lit fluidisé, la phase solide est maintenue en suspension par le flux gazeux, l'adsorbant se doit de présenter une bonne résistance à l'abrasion. En injection directe, l'adsorbant est transporté par les effluents gazeux et recueilli sur un filtre en aval. Ces deux techniques améliorent la cinétique d'adsorption et limitent la perte de charge [90].

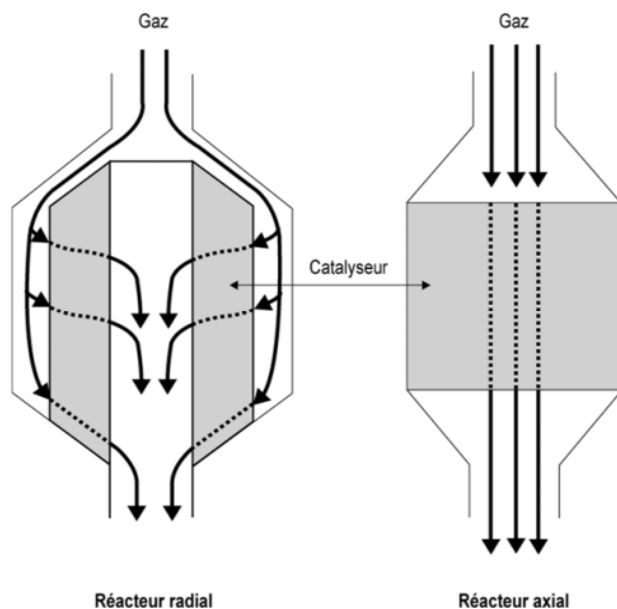


**Fig.II.7.** Installation en lit fixe

### II.11.1. Procédés en raffinage et pétrochimie

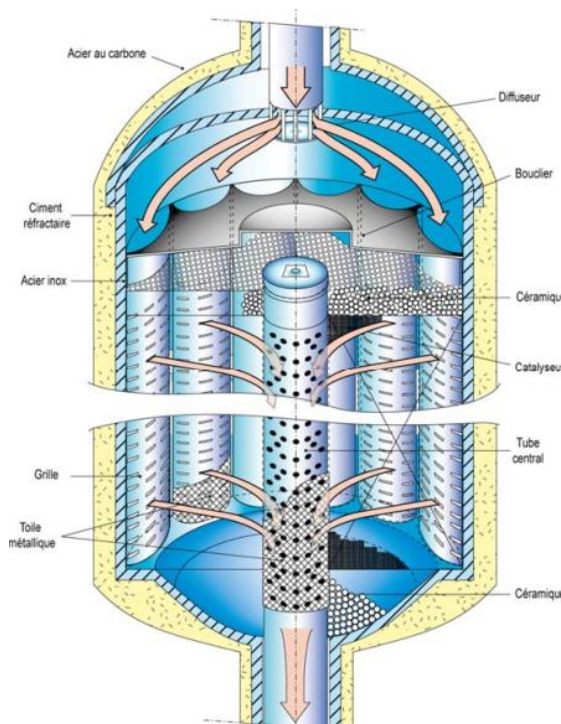
Le reformage catalytique est un procédé essentiel dans le raffinage du pétrole pour la production des essences à haut indice d'octane. Dans ce contexte, l'adsorption fait partie intégrante du processus, mais la nature spécifique du lit d'adsorption peut varier d'un procédé à autre. D'autre part, les réacteurs utilisés en reformage catalytique sont des réacteurs en lit fixe dans lesquels le catalyseur se présente sous forme de billes sphériques ou de granulés cylindriques. On distingue essentiellement deux familles de réacteurs suivant la direction de passage des gaz (Fig.II.8) [91] :

- Les réacteurs axiaux, dans lesquels le passage des gaz se fait verticalement dans la direction de l'axe, la plupart du temps de haut en bas. Une bonne distribution de la charge sur toute la section du réacteur est nécessaire afin d'éviter des passages préférentiels dans certaines zones du lit ; ce qui est réalisé grâce à un système distributeur installé à la tubulure d'entrée du réacteur.
- Les réacteurs radiaux à l'intérieur desquels l'entrée des gaz se fait perpendiculairement à l'axe vertical de symétrie, puis dirigés vers la périphérie où ils sont répartis dans le volume entre la virole et la couronne extérieure. Le catalyseur est disposé dans un lit dont la forme ressemble à un cylindre creux d'axe vertical ; il est tassé entre une couronne extérieure et un tube centrale cylindrique.



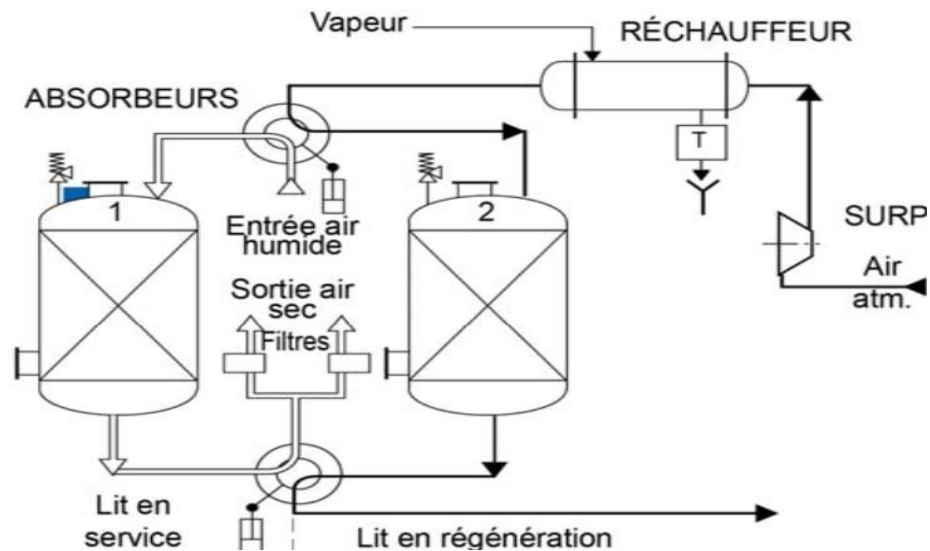
**Fig.II.8.** Passage des gaz dans chaque type de réacteur [91]

Il est noté que la technologie axiale n'est aujourd'hui que très peu installée sur les unités construites ces dernières années, laissant place à la technologie radiale (Fig.II.9), présentant de nombreux avantages.



**Fig.II.9.** Intérieur d'un réacteur radial en lit fixe [91]

En amont des procédés de raffinage et pétrochimie, L'adsorption est utilisée pour éliminer l'humidité dans beaucoup de sections de séchage des gaz ou d'air instrument (Fig.II.10) utilisé en process améliorant ainsi la qualité des effluents et la sécurité du procédé.



**Fig.II.10.** Procédé de séchage de l'air humide (lit en alumine activée) [91]

## **II.12. Colorants**

### **II.12.1. Généralités**

L'histoire des colorants remonte à l'antiquité où les êtres humains ont commencé à utiliser diverses sources naturelles pour teindre des matériaux tels que les vêtements et les peaux d'animaux. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la "mauvéine" par Perkin en 1856 et la fuchsine par Verguin en 1858 pour soigner la malaria. De nouveaux colorants synthétiques font leur apparition par la suite, stimulés par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, les colorants synthétiques ont largement supplanté les colorants naturels au début du 20<sup>e</sup> siècle [92].

Aujourd'hui, Les colorants synthétiques constituent un groupe très vaste de composés chimiques organiques présents dans tous les aspects de notre vie quotidienne, sachant que la production mondiale est estimée à 7.105 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes de confection [93], Ces rejets toxiques composés de surfactants solides en suspension, agents de dispersion et de mouillages, colorants et métaux lourds sont néfastes pour l'environnement et les organismes vivants.

### **II.12.2. Définition**

Les colorants sont des substances chimiques qui possèdent deux propriétés spécifiques indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à la mise au contact de façon appropriée avec un support tel qu'un textile. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes[94]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm), la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule qui les contient devient alors chromogène et celle-ci n'a pas de possibilité tinctoriale que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes [95]. De manière générale les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît, élargissant le système conjugué. Cela entraîne une diminution de l'énergie des liaisons, une augmentation de l'activité des électrons, provoquant ainsi un déplacement vers les grandes longueurs d'onde [96].

### II.12.3. Classification des colorants

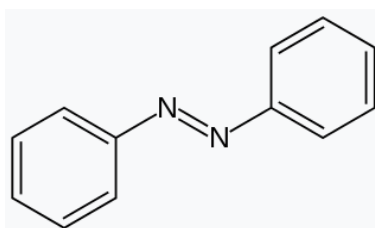
La classification des colorants peut se faire selon différents critères, notamment leur origine leur application ou leur structure chimique.

#### II.12.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. On distingue plusieurs groupes de colorants et nous allons citer les groupes les plus répandus.

##### a- Colorants azoïques

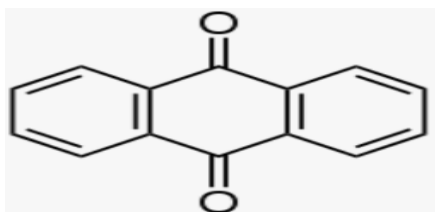
Les colorants azoïques constituent une classe de colorants très développée et actuellement la plus répandue en termes d'application, représentant plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Ils se caractérisent par la présence du groupement chromophore (-N=N-) dans leur structure chimique (Fig.II.11), qui relie deux noyaux benzéniques [97]. Les colorants azoïques résultent de la synthèse par diazotation d'amines aromatiques, suivie d'une réaction de copulation avec des phénols ; ces processus réactionnels offrent de nombreuses possibilités de liaison entre les molécules, expliquant ainsi le développement significatif de la classe des colorants azoïques [98].



**Fig.II.11.** Structure du Colorant azoïque

##### b- Colorants anthraquinoniques

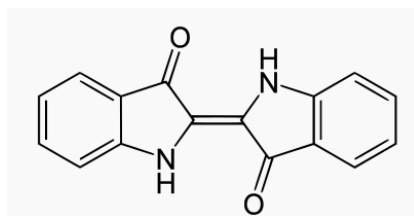
Après les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques représentent le groupe de matières colorantes le plus importante de point de vue commercial. La molécule de base de ce type de colorant est l'anthraquinone qui présente le chromophore carbonyle  $>C=O$  sur un noyau quinonique qui est le chromogène (Fig.II.12). En effet, Ils constituent le groupe des colorants présentant souvent les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques, ces produits sont couramment utilisés dans le processus de coloration des fibres de polyester, d'acétate et de tri acétate de cellulose [99] [92].



**Fig.II.12.** Structure du colorant anthraquinonique

### c- Colorants indigoïdes

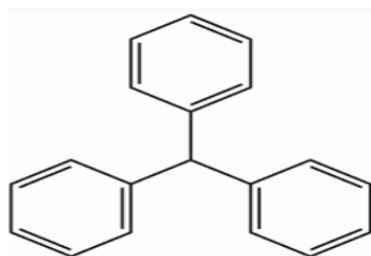
Les colorants indigoïdes tirent leur nom de la structure chimique commune à l'indigo, dont plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituants sur la molécule de l'indigo. Les colorants indigoïdes sont employés en textile, industrie pharmaceutique, confiserie, ainsi que dans les diagnostics médicaux (Fig.II.13).



**Fig.II.13.** Structure du colorant indigoïde

### d- Colorants triphénylméthanés

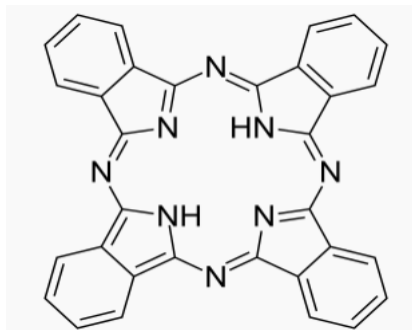
Le triphénylméthane est un hydrocarbure composé de trois cycles phényle liés à un carbone central (Fig.II.14), on retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés, tels que les colorants organiques (pyronine ou vert de méthyle) ou encore les indicateurs de pH. Les colorants triphénylméthanés, ainsi que leurs dérivés hétérocycliques représentent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, permettant une couverture totale de la gamme des nuances. Ils sont largement employés dans les secteurs papetiers et textiles et aussi dans le domaine médical en tant que marqueur biologique et agent antifongique chez les poissons et la volaille [92].



**Fig.II.14.** Structure du colorant triphénylméthanés

#### e- Colorants phtalocyanines

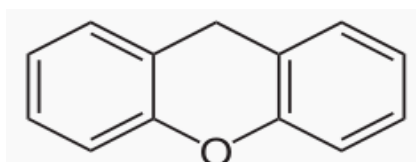
Ce type des colorants est obtenu par la réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (Fig.II.15). Ces colorants sont couramment utilisés dans l'industrie des encres [88] et des produits cosmétiques en raison de leur stabilité.



**Fig.II.15.** Structure de la phtalocyanine

#### f- colorants xanthènes

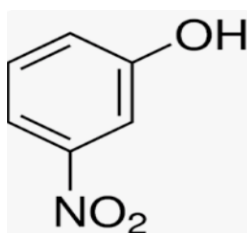
Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques, composés d'un cycle de pyrane entouré par deux cycles de benzène, ils se distinguent par une fluorescence intense et utilisés dans les encres et comme indicateur coloré, colorants alimentaire, cosmétique, et textile (Fig.II.16) [100].



**Fig.II.16.** Structure de la phtalocyanine

#### g- Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une catégorie de composés chimiques qui comprennent des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur, ils se caractérisent par une structure simple, très limitée en nombre et relativement pas cher (Fig.II.17).



**Fig.II.17.** Structure chimique nitrosés

#### **II.12.4. Impact des colorants sur l'environnement**

De nombreuses activités industrielles ne cessent de générer divers polluants susceptibles de causer des nuisances importantes pour l'environnement et la santé humaine, parmi ces polluants les colorants synthétiques organiques suscitent des préoccupations majeures, étant utilisés dans plusieurs secteurs tels que l'industrie textile, l'imprimerie et l'industrie alimentaire. Ces activités engendrent des effets toxiques en eaux résiduaires ou les rejets non contrôlés dans les cours d'eau, notamment en perturbant l'écosystème et en affectant la croissance des plantes aquatiques, ce qui conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours. D'autre part, les procédés de synthèse chimique peuvent impliquer l'utilisation de solvants, de métaux lourds ou de produits chimiques potentiellement dangereux, contribuant ainsi à la consommation globale d'eau et par la suite aux problèmes liés à la rareté de l'eau dans certaines régions.

#### **II.12.5. Effets sur la santé humaine**

De nombreux colorants employés dans l'industrie textile et de tannerie présentent une toxicité pour l'homme, l'exposition permanente à des colorants et pigments induit des effets néfastes variés ; par inhalation sous forme de poussières ou par contact cutané, les colorants et pigments peuvent être responsables de maladies respiratoires, de cancer des voies urinaires et du poumon d'effets nocifs sur les globules rouges, d'effets cutanés allergiques. À ce titre, Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après la dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes[101]. Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, provoquant des irritations cutanées et oculaires au contact, ils peuvent causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier lorsqu'ils sont utilisés de manière prolongée et à des concentrations élevées.

#### **II.12.6. Procédés d'élimination des colorants**

Les nouvelles directives de l'environnement étant de plus en plus sévères en termes d'écologie et les normes de durabilité jouent également un rôle clé dans la promotion des solutions industrielles plus respectueuses de l'environnement. Des procédés physiques chimiques, physico-chimiques, et biologiques ont été développés pour traiter ces colorants des milieux aquatiques, afin de réduire leur charge polluante qu'ils contiennent avant leur rejet dans l'environnement.

Les techniques de dépollution les plus couramment intervenant dans les industries textiles se divisent en trois types [102]:

a- **Méthodes Physiques :**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Incinération,
- Adsorption,
- Osmose inverse, filtration.

b- **Méthodes chimiques :**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),
- Résine échangeuse d'ions,
- Méthode complexométrique.

c- **Méthodes biologiques :**

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Le choix de la méthode du traitement dépend de divers facteurs, notamment de la nature du colorant, les caractéristiques de l'effluent, les coûts associés au procédé du traitement et les normes environnementales. Le développement continu des techniques de traitement vise à introduire des solutions efficaces et plus durables, économiques et respectueuses de l'environnement, contribuant ainsi à minimiser les impacts négatifs de l'industrie sur les ressources en eau.

# **Chapitre III**

## **Corrosion et inhibiteurs verts**

### **III.1. Introduction**

L'industrie pétrochimique est en perpétuelle évolution ; elle s'appuie essentiellement sur un effort soutenu de l'activité recherche et développement, visant l'amélioration de la performance et la réduction des coûts d'exploitation sous le prisme d'une nouvelle ère industrielle en plein essor. À ce titre les charges liées à la corrosion des installations pétrolières sont devenues plus en plus coûteuses en matières techniques et économiques, Il est à l'origine de la majorité des défaillances d'équipements sous pression. Aujourd'hui, un quart de la production annuelle mondiale d'acier détruite, ce qui représente 5 tonnes d'acier par seconde environ. Récemment une des alternatives prometteuses consiste à introduire des composés naturels comme inhibiteurs verts afin de réduire les coûts d'exploitation, la perte de revenus et l'impact environnemental des inhibiteurs synthétisés.

### **III.2. Notion de corrosion**

La corrosion est définie comme étant un processus de détérioration ou destruction d'un métal par réaction chimique ou physico-chimique au contact d'un environnement agressif entraînant des modifications sur les propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation ou altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc [103].

### **III.3. Processus de corrosion**

La plupart des matériaux sont susceptibles de se détériorer dans certaines conditions, les métaux et alliages métalliques s'oxydent, passent en solution par dissolution d'atomes de leur surface ou se fissurent sous l'effet d'une attaque combinée d'une tension mécanique et d'une dissolution localisée donc la plupart des réactions de corrosion font appel à des mécanismes de nature électrochimique en particulier les réactions de dissolution en milieu électrolytique ou d'oxydation à haute température, donc suivant la nature du milieu environnant et de la température, la corrosion se développe selon deux processus est dite humide ou sèche.

#### **III.3.1. Corrosion humide**

La corrosion humide est la plus rencontrée dans l'industrie du gaz et du pétrole, elle est responsable de la dégradation des structures métalliques en contact avec tout milieu susceptible de contenir de l'eau, milieu complexe contenant quantité d'espèces chimiques dissoutes ou en suspension, mais aussi avec les sols qui contiennent d'humidité, et encore avec les gaz amenant des condensations d'eau. Cet environnement c'est aussi la plupart des milieux industriels liquides.

### **III.3.2. Corrosion sèche**

La dégradation des matériaux existe lorsque ceux-ci sont en contact avec des gaz à des températures où toute trace d'humidité a disparu. Ce phénomène joue un rôle très important dans les appareils qui fonctionnent à haute température. La corrosion sèche se rencontre surtout dans les fours, chaudières et turbines à gaz.

### **III.4. Différents modes de corrosion**

La corrosion peut se développer suivant différents processus induisant plusieurs modes d'agressivité parmi lesquels on distingue :

#### **III.4.1. Corrosion chimique**

Elle se manifeste par une attaque directe du métal lorsqu'il est en contact avec des solutions non électrolytiques ou avec des gaz secs. Au cours de cette corrosion l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se produisent en un seul acte.

#### **III.4.2. Corrosion électrochimique**

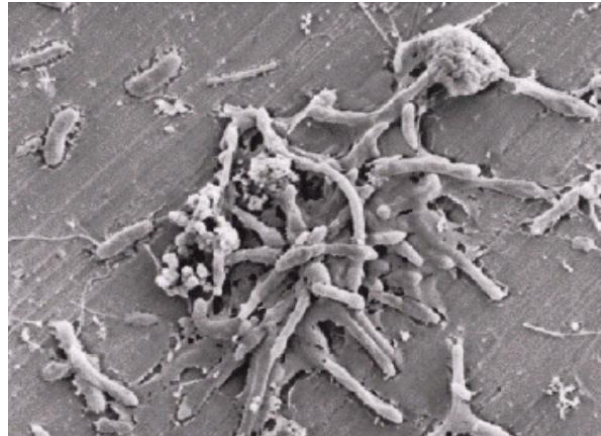
Ce type résulte des hétérogénéités de la structure métallique ou du milieu agressif. La corrosion se traduit par un transfert électrochimique entre un métal et une solution aqueuse à son contact elle est accompagnée de la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique.

#### **III.4.3. Corrosion biochimique**

La corrosion biochimique, appelée encore corrosion bactérienne, elle peut être définie comme un phénomène dans lequel les bactéries jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant un terrain favorable à son établissement, lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un biofilm (Fig.III.1). La présence de microorganismes est susceptible de modifier l'une de ces réactions cathodiques ou anodiques, et par là même d'accélérer la corrosion du matériau. Parmi les actions possibles des microorganismes, on distingue :

- La production de composés corrosifs (métabolites) : de nombreuses bactéries peuvent produire des métabolites qui s'avèrent corrosifs pour les matériaux métalliques. Par exemple, certaines bactéries génèrent de l'acide sulfurique à partir des sulfures.
- La formation de dépôts à la surface des matériaux : les microorganismes peuvent parfois former des dépôts denses, en eau de mer en particulier, susceptibles de conduire à l'apparition d'une corrosion par crevasse, notamment sur les aciers inoxydables.

- La modification de revêtements protecteurs : certaines bactéries peuvent utiliser ces produits dans leur métabolisme, et ainsi les détruire.



**Fig.III.1.** Colonie de bactéries sur un acier inoxydable

#### **III.4.4. Corrosion sous l'effet de contrainte mécanique**

Ce type de corrosion englobe les usures faisant intervenir les contraintes comme caractéristiques mécaniques des matériaux. Elle a souvent lieu lorsque le matériau est en présence d'une sollicitation mécanique extérieure ou intérieure tels que les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations...etc.

#### **III.5. Formes de corrosion**

Selon la nature de l'attaque, la corrosion peut présenter des aspects très divers regroupés en deux grandes familles :

- La corrosion uniforme ou généralisée.
- La corrosion localisée.

##### **III.5.1. Corrosion uniforme ou généralisée**

C'est la forme la plus classique de corrosion, elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. La corrosion se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps (ou en perte de poids par unité de surface, et par unité de temps) si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas. La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique.

### III.5.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique (Fig.III.2).

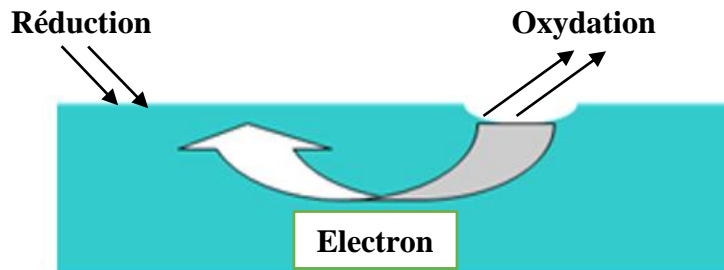


Fig.III.2. Corrosion localisée

Il existe plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons citer comme suit :

#### III.5.2.1. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique appelée aussi corrosion bimétallique, elle peut se définir par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. L'attaque galvanique peut aussi se former à la surface d'un métal homogène si c'est le milieu aqueux lui-même qui présente des hétérogénéités de composition ou des aérations différentielles.

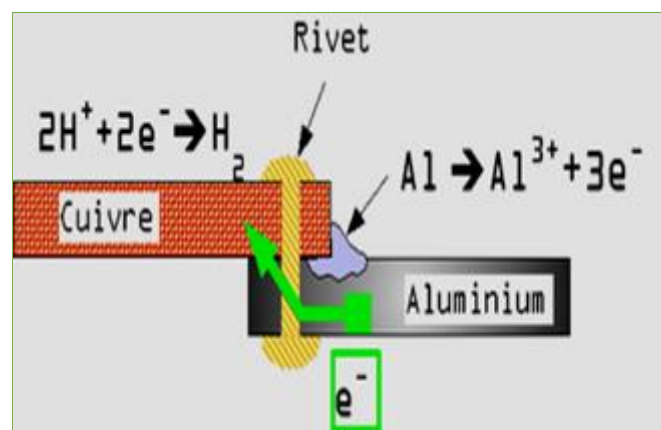


Fig.III.3. Corrosion galvanique

### III.5.2.2. Corrosion caverneuse

Ce type de corrosion est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité. La réaction de dissolution dans la crevasse est alors favorisée et la réaction de réduction de l'oxygène se localise sur les surfaces proches de la crevasse.

### III.5.2.3. Corrosion intergranulaire

Ce type de corrosion localisée peut se manifester aux joints intergranulaires alors que le reste du matériau n'est pas attaqué, la corrosion intergranulaire peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants, ce qui conduit à l'apparition des microfissures, la décohésion totale des grains et perte complète des propriétés mécaniques du matériau.

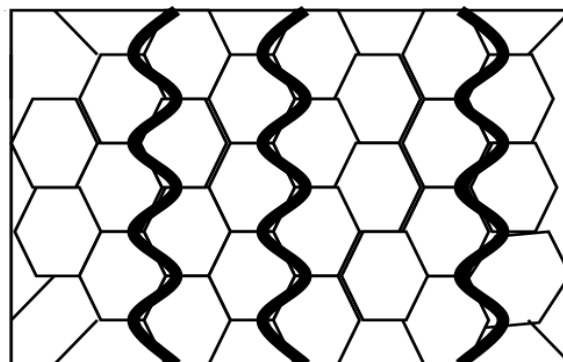
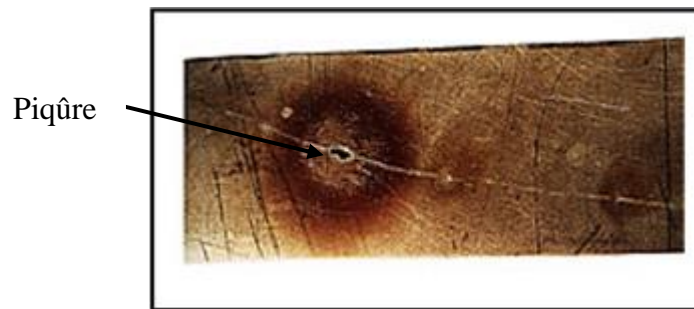


Fig.III.4. Corrosion intergranulaire

### III.5.2.4. Corrosion par piqûres

L'attaque de ce type de corrosion se limite à des piqûres très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites ; les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs. La présence de sulfures et d' $H_2S$  exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance.

L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse (Fig.III.5). Ce type de corrosion concerne essentiellement les métaux passivables.



**Fig.III.5.** Corrosion par piqûres de l'acier

#### **III.5.2.5. Corrosion / érosion**

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. Elle se manifeste souvent dans les zones de forte turbulence telles que les coudes les rétrécissements de tubes et les pompes. La destruction des couches protectrices n'est pas homogène sur les surfaces métalliques, créant ainsi des surfaces actives et passives. La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

#### **III.5.2.6. Corrosion sous contrainte**

Le mécanisme de la corrosion sous contrainte se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ces contraintes de tension sont à l'origine du démarrage de la corrosion en divers points de la surface métallique (destruction du film de protection).

#### **III.5.2.7. Corrosion sélective**

Cette forme de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé. Ces éléments sont moins nobles et se dissolvent lorsqu'ils sont en contact galvanique avec les éléments plus nobles de l'alliage (Fig.III.6) . Le Monel 400 est parmi les alliages du nickel les plus sensibles à ce type de corrosion dans l'eau de mer et l'acide chlorhydrique.



**Fig.III.6.** Corrosion sélective

### **III.6. Facteurs de corrosion**

La tenue à la corrosion d'un matériau est conditionnée par le comportement du système métal dans un milieu donné, la compréhension du phénomène de corrosion fait appel donc à plusieurs facteurs issus de diverses disciplines : métallurgie, électrochimie, thermodynamique, cinétique.

#### **a- Milieu d'attaque**

Le milieu d'attaque est l'environnement exposé au métal. Des milieux corrosifs tels que l'humidité, les acides, les bases, les solutions salines ou les gaz agressifs peuvent accélérer la corrosion en fonction de leur composition chimique et de leurs caractéristiques physiques.

#### **b- Nature du métal**

La composition chimique et la structure cristalline du métal jouent un rôle crucial dans sa résistance à la corrosion. Certains métaux, comme l'aluminium ou l'acier inoxydable, possèdent des éléments d'alliage qui les rendent résistants à la corrosion, tandis que d'autres métaux purs comme le fer, sont plus susceptibles de corroder rapidement.

#### **c- Conditions d'emploi**

Les conditions externes dans lesquelles le métal est utilisé influencent également la corrosion. Cela inclut la température, la pression, l'humidité relative, les vibrations, les contraintes mécaniques et l'exposition à des produits chimiques. Des conditions extrêmes ou des contraintes peuvent accélérer la corrosion et causer une détérioration plus rapide du métal.

#### **d- Indices du temps**

La durée d'exposition du métal à un environnement corrosif est un facteur important, plus la durée d'exposition est longue, plus la corrosion peut se produire. Les variations saisonnières, les cycles d'humidité et les fluctuations des conditions environnementales au fil du temps peuvent également influencer la corrosion.

### **III.7. Méthodes d'étude de la corrosion**

L'interface métal-solution constitue un système complexe dont plusieurs méthodes sont utilisées pour évaluer la corrosion dans différents contextes.

#### **III.7.1. Pertes de masse**

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de masse  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

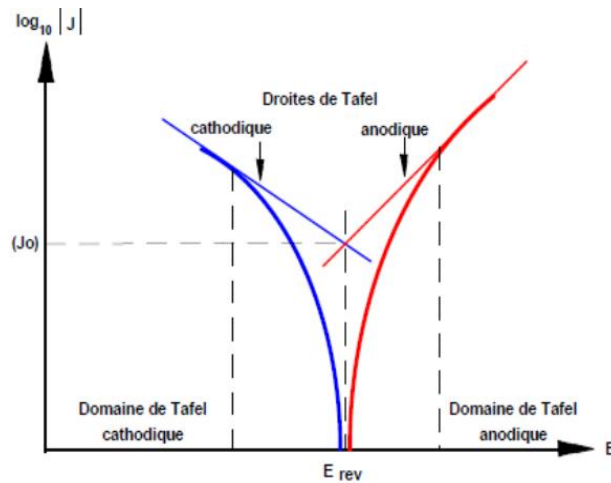
#### **III.7.2. Techniques électrochimiques**

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur. Les méthodes électrochimiques utilisées peuvent être classées en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

##### **III.7.2.1. Méthodes stationnaires (Courbes de polarisation)**

Les courbes de polarisation illustrent la variation de l'intensité du courant circulant entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel appliqué à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence. Les courbes intensité- potentiel peuvent être tracées de deux façons principales : dans la méthode potentiocinétique, on fait varier le potentiel appliqué au métal à étudier à l'aide d'un potentiostat et, pour chaque valeur du potentiel on enregistre l'intensité du courant qui circule entre le métal et une contre-électrode de platine. Dans la méthode intensiocinétique, on fait varier l'intensité de courant qui circule entre les deux électrodes et on enregistre la variation du potentiel pris par le métal [104].

La courbe de polarisation représente la somme des courants anodiques et cathodique à l'interface métal/solution. Bien que le simple tracé de ces courbes ne permet pas d'accéder aux courbes anodique et cathodique individuelles, il donne un accès au potentiel de corrosion où le courant global est nul, et les courants anodique et cathodique sont égaux (en valeur absolue) au courant de corrosion. Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques de corrosion, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Fig.III.7) [104].



**Fig.III.7.** Courbe schématique de polarisation

### III.7.2.2. Méthode non stationnaire : la spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique, également appelée impédancemétrie représente une méthode non stationnaire, fournissant des informations sur les étapes élémentaires constitutives du processus électrochimique global. Elle présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. Elle permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique[104].

Le principe de la méthode consiste à superposer à la tension continue d'une électrode une tension alternative  $\Delta V$  de faible amplitude. On obtient une réponse en courant  $\Delta I$ , de même fréquence et généralement déphasés par rapport à  $\Delta V$ . L'expression totale de la tension sinusoïdale et le courant obtenue est donnée par les équations suivantes :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{III.1})$$

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{III.2})$$

$E_0$  et  $I_0$  sont respectivement les amplitudes de la tension et de l'intensité du courant,  $\varphi$  est le déphasage de l'intensité par rapport à la tension,  $(\omega=2\pi f)$  est sa pulsation en rad/s,  $f$  correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

### **III.8. Inhibition de la corrosion**

L'inhibition de la corrosion est un processus visant à minimiser ou prévenir la corrosion des métaux, limitant ainsi leurs méfaits sur les installations, ce qui contribue à économiser des ressources en prolongeant la durabilité des infrastructures et en maintenant des conditions de fonctionnement optimales.

#### **III.8.1. Inhibiteurs de corrosion**

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques ajoutées à faible concentration au milieu corrosif pour ralentir ou prévenir le processus de corrosion des métaux, placés au contact de ce milieu. La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est " une substance qui on diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration. L'efficacité des inhibiteurs de corrosion dépend du type de métal, du milieu corrosif, et des conditions d'utilisation.

#### **III.8.2. Classification des inhibiteurs de corrosion**

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction de leur composition chimique, de leur mécanisme d'action, de leur mode d'application.

##### **a- Selon leur composition chimique**

Il existe de très nombreux composés chimiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. À partir d'une molécule mère possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P. Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière. En revanche les inhibiteurs inorganiques (minéraux) sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus fréquemment utilisés. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité dont leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé.

## b- Selon leur mécanisme d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mécanisme d'action unique, mais ils sont liés au processus de corrosion.

### ➤ Par adsorption

Ces inhibiteurs forment une couche protectrice en se liant à la surface du métal, basant sur deux types de liaisons : liaison électrostatique (physisorption) et liaison chimique (chimisorption), ce qui empêchent les réactions corrosives.

### ➤ Par passivation

Il s'agit généralement des inhibiteurs minéraux qui provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur sa surface. Ces inhibiteurs se déposent dans les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde, qui est plus ou moins protectrice et qui se forme naturellement sur le métal. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- Les ions oxydants comme  $\text{CrO}_4^{2-}$  qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène
- Les ions non oxydants ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

La quantité requise d'inhibiteur de passivation est souvent de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  mol/L et elle dépend de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivant comme  $\text{Cl}^-$  ou réducteurs comme  $\text{S}^{2-}$ .

### ➤ Par précipitation d'un film

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles résultant de la précipitation des produits issus des réactions cathodiques. Ce processus bloque simultanément la dissolution anodique. Ces inhibiteurs sont généralement constitués de sels d'acides faibles et de bases fortes, tels que les borates, les silicates et les phosphates.

➤ Par Inhibiteurs électrochimiques

- Inhibiteurs cathodiques : l'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous forme de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts.
- Inhibiteurs anodiques : ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, les silicates et les chromates. Leur mode d'action consiste à déplacer le potentiel de corrosion du matériau vers des valeurs plus nobles afin d'obtenir un film passif protecteur sur l'anode.
- Inhibiteurs mixtes : les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion.

### **III.8.3. Fonctions essentielles des inhibiteurs**

Les inhibiteurs de corrosion ont plusieurs fonctions essentielles dans la protection des métaux contre les effets néfastes de la corrosion, d'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisation et efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité et peu onéreux.

### **III.8.4. Utilisations industrielles des inhibiteurs**

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

### **III.9. Inhibiteurs verts**

Le coût et les effets nocifs associés aux inhibiteurs commerciaux organiques et inorganiques ont suscité une prise de conscience considérable dans le domaine de la lutte contre la corrosion. Les scientifiques en corrosion sont davantage enclins à envisager l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion verts, qui sont peu coûteux, facilement disponibles, respectueux de l'environnement écologiquement acceptables et renouvelables. Le terme inhibiteur vert ou inhibiteur écologique fait référence aux substances qui ont une biocompatibilité dans la nature. Les inhibiteurs comme les extraits de plantes possèdent une biocompatibilité en raison de leur origine biologique[105].

#### **III.9.1. Classification des Inhibiteurs verts**

Les inhibiteurs verts peuvent également être regroupés en deux catégories, à savoir les inhibiteurs verts organiques et inhibiteurs verts inorganiques.

##### **III.9.1.1. Inhibiteurs verts organiques**

Les inhibiteurs verts organiques sont les flavonoïdes, les alcaloïdes et d'autres produits naturels obtenus à partir de sources naturelles comme les plantes. Il comprend également des composés synthétiques à toxicité négligeable.

##### **III.9.1.2. Inhibiteurs verts inorganiques**

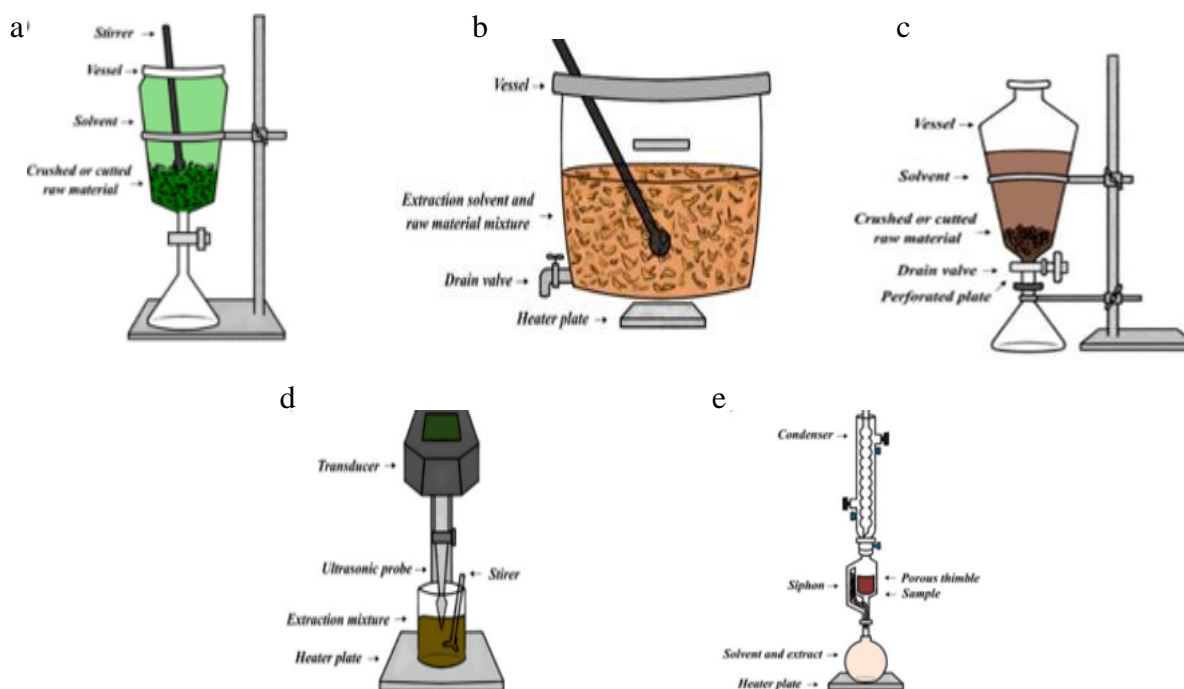
Les éléments inorganiques jouent un rôle crucial dans les organismes vivants, lorsqu'ils sont présents en quantités infimes. Les concentrations plus élevées de nombreux métaux provoquent une toxicité pour toutes les formes de vie. Elle est également applicable aux dérivés des métaux. Les composés du chrome, principalement les chromates, ont été largement utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans les milieux aqueux en raison de leur efficacité. D'autre part, les chromates présentent une toxicité élevée et leur utilisation est donc interdite pour des applications industrielles. À la recherche d'alternatives aux inhibiteurs de chromates, les sels de lanthanide présentent d'excellentes propriétés d'inhibition. Les sels de lanthanide, comme les chlorures de lanthanide, auraient une toxicité comparable à celle du chlorure de sodium. Par conséquent, les sels de lanthanide peuvent également être considérés comme des inhibiteurs verts [105].

### III.9.2. Caractéristiques des inhibiteurs verts

Les inhibiteurs verts ont des propriétés similaires à celles des inhibiteurs non verts, ils sont adsorbés sur la surface métallique par adsorption à la fois physique et chimique à température ambiante. À des températures élevées, l'inhibition se produit principalement par chimisorption. Lors d'une exposition prolongée de l'inhibiteur vert à un environnement corrosif, l'inhibiteur gagne ou perd son efficacité au cours du processus d'inhibition de la corrosion. L'évaluation de l'effet du temps sur l'efficacité de l'inhibition donne des informations sur la stabilité du comportement de l'inhibiteur vert. Dans la plupart des cas, l'efficacité de l'inhibiteur diminue avec l'augmentation du temps, ce qui signifie que l'adsorption des molécules d'inhibiteur sur le métal la surface se produit principalement via des interactions physiques [105].

### III.9.3. Méthodes d'extraction des inhibiteurs verts

Il existe plusieurs méthodes d'extraction des inhibiteurs verts à partir de sources naturelles. Ces méthodes d'extraction peuvent être choisies en fonction des caractéristiques spécifiques des composés recherchés et des propriétés de la plante source. Toutes les parties de la plante telles que les feuilles, les fleurs, les graines, les fruits, les racines et les tiges, sont utilisées pour obtenir les extraits. Les méthodes d'extraction sont basées sur le chauffage, le refroidissement et la séparation des composés actifs en présence du solvant (Fig.III.8) [106].



**Fig.III.8.** Méthodes d'extraction a) macération b) décoction c) percolation d) sonication e) soxhlet [106]

Le solvant joue un rôle clé dans les méthodes d'extraction, car il est responsable de la solubilisation des composés actifs lorsqu'il diffuse à travers les tissus végétaux, rendant leur extraction possible. Les solvants d'extraction ont montré qu'ils influencent les propriétés physiques, chimiques et antioxydantes des extraits obtenus, car la concentration de flavonoïdes, de saponines, de composés phénoliques et autres présents dans les extraits végétaux varie en fonction du solvant d'extraction. Par conséquent, différents solvants ont été utilisés pour obtenir la concentration souhaitée de composés actifs à partir des extraits végétaux, parmi lesquels les plus courants sont l'eau, le méthanol, l'acétate d'éthyle, le dichlorométhane et l'hexane. L'eau pourrait être le solvant d'extraction le plus pratique, car il est largement disponible, non toxique non inflammable et peu coûteux. D'autres paramètres importants pour le processus d'extraction sont les températures de séchage et d'extraction. L'utilisation de plantes séchées présente des avantages, étant adaptées pour un stockage prolongé et avec un poids réduit. Cependant, dans certains cas, les phytochimiques peuvent être extraits à des concentrations plus élevées à partir d'échantillons frais plutôt que de ceux séchés [106].

#### **III.9.4. Limites et perspectives des inhibiteurs verts**

Les inhibiteurs verts ont été largement utilisés pour gérer les problèmes de corrosion des aciers, en particulier dans des conditions acides, Les extraits de plantes (par exemple écorces, racines, fleurs, bois, fruits, graines et écorces) et les huiles se révèlent être les sources les plus nombreuses d'inhibiteurs verts parmi les différents groupes d'inhibiteurs. Ils sont largement disponibles et relativement peu coûteux contrairement à d'autres formes d'inhibiteurs verts. De plus, ils contiennent plusieurs principes actifs et peuvent être obtenus à l'aide de procédures d'extraction simples. Cependant, les éléments extraits de sources consommables naturelles (par exemple, les fruits et légumes) doivent être récoltés sur une longue période car ils sont saisonniers et leur récolte prend du temps. Cela pourrait diminuer leur fabrication à grande échelle et leur applicabilité industrielle. En outre certaines des ressources importantes qui ont été évaluées pour la création d'inhibiteurs verts ont des utilisations compétitives dans les industries pharmaceutique et médicale, ainsi que pour d'autres besoins humains. Selon la littérature, les chercheurs n'accordent pas une grande valeur aux extraits de biodéchets. En conséquence, une procédure d'étude approfondie portant sur la caractérisation de l'extrait et les éléments clés d'inhibition de la corrosion, ainsi que des investigations théoriques, à partir de sources de déchets largement disponibles, pourraient contribuer de manière significative à ce secteur [107].

# **Chapitre IV**

## **Partie expérimentale**

## **IV.1. Introduction**

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude dans le cadre de la valorisation de l'*Urtica Dioica*. Une description des matériaux, de l'électrolyte, des échantillons préparés et des montage effectués permet dans un premier temps, d'établir un protocole expérimental assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les méthodes électrochimiques sont, à leur tour, présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de l'inhibiteur.

## **IV.2. Eude de l'adsorption de cristal violet**

Dans cette partie, nous examinerons la capacité de la poudre des feuilles d'ortie à adsorber le cristal violet en système batch. Nous décrirons également les protocoles expérimentaux utilisés pour mener les expériences d'adsorption du cristal violet, en faisant varier différents paramètres tels que le temps de contact, le pH de la solution initiale, la masse de l'adsorbant, la concentration du colorant et la température. L'établissement des isothermes d'adsorption et l'étude cinétique de la rétention du cristal violet ont été aussi étudiés pour l'évaluation des données et résultats d'adsorption.

### **IV.2.1. Protocole expérimental**

#### **IV.2.1.1. Préparation de l'adsorbant**

Les feuilles d'*Urtica Dioica* ont été récoltées en décembre 2021 à partir de plantes locales à Ramdane Djamel Skikda, dans le nord-est de l'Algérie. Elles ont d'abord été lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée pour éliminer la poussière et autres impuretés. Ensuite, elles ont été séchées dans un four à 90 °C pendant 24 heures, puis broyées et tamisées afin d'obtenir une poudre homogène avec une taille de particules comprise entre 63 µm et 250 µm. Enfin, la poudre sèche a été conservée dans un dessiccateur pour cette expérience (Fig.IV.1.).



**Fig.IV.1.** Poudre de feuilles de l'*Urtica dioica*

### IV.2.1.2. Caractérisation de l'adsorbant

Une caractérisation de la surface a été réalisée sur les feuilles de l'ortie avant et après l'adsorption du cristal violet, en utilisant une analyse ATR/FTIR sur un équipement JASCO FT/IR-6000 combiné à un équipement ATR PRO ONE dans la plage de longueurs d'onde de  $4500\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ . De plus, une caractérisation de la surface a été effectuée en utilisant une diffraction des rayons X (XRD) avec un diffractomètre INEL XGR 2500 équipé d'un détecteur CPS 120 et d'une source de rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$ ).

#### a- Analyse granulométrique

La granulométrie est un paramètre important dans l'adsorption, car il conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit plus le transfert vers le centre est rapide. En outre, un adsorbant microporeux sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules plus volumineuses. L'adsorbant est passé au travers d'une série de tamis moléculaires de mailles différentes. Cette étape vise à séparer les particules en fonction de leur taille, permettant ainsi d'obtenir différentes fractions et d'assurer l'homogénéité de la poudre, avec des particules dont la taille varie entre  $63\text{ }\mu\text{m}$  et  $250\text{ }\mu\text{m}$ .

#### b- Point isoélectrique (PCZ)

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PCZ) est un paramètre essentiel pour décrire l'interface solide-solution. Il correspond au point où la surface de l'adsorbant atteint un potentiel de charge nulle. La présence d'ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}^+$  dans la solution peut altérer le potentiel de charge de surface des adsorbants. Le protocole expérimental de la détermination du PCZ est le suivant : 50 mg de l'adsorbant est ajouté à 20 ml d'une solution de NaCl 0.01 M à différents pH (allant de 2 à 12), le pH est ajusté par addition de HCl ou de NaOH à 0.1 M. Les solutions contenant l'adsorbant sont agitées pendant 24h. Le pH final de chaque solution est mesuré et noté après décantation, et la courbe pH final en fonction du pH initiale est tracée (Fig.IV.2).

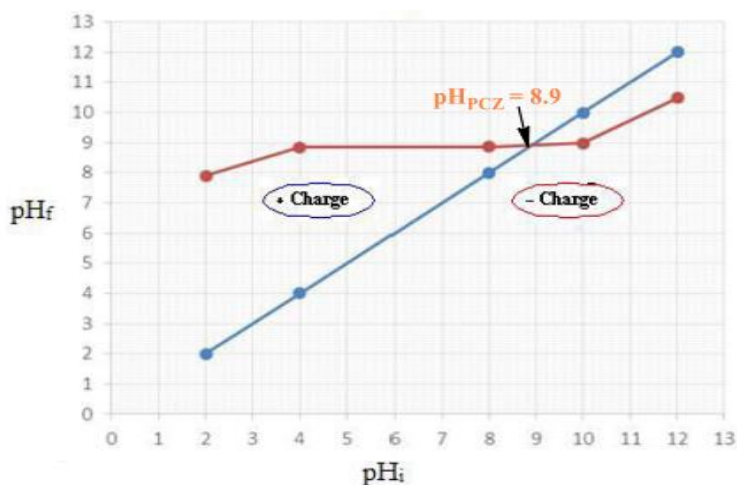
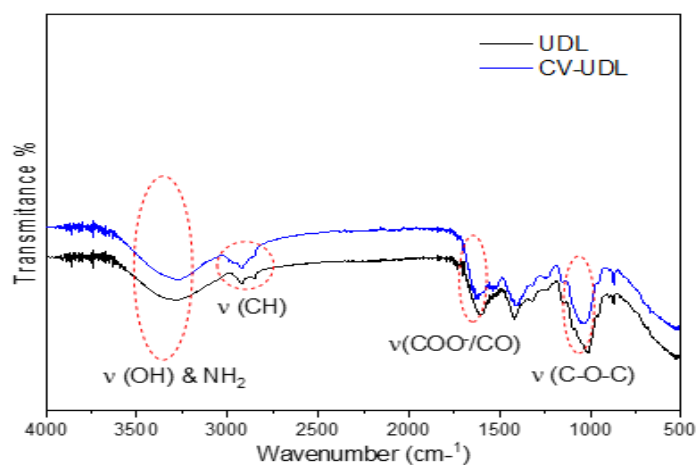


Fig.IV.2. Le pH de point de charge zéro

### c- Analyse FTIR

L'analyse FTIR est une technique largement appliquée pour déterminer les groupes fonctionnels, tels que les sites d'adsorption. La Figure IV.3 montre les spectres FTIR combinés.

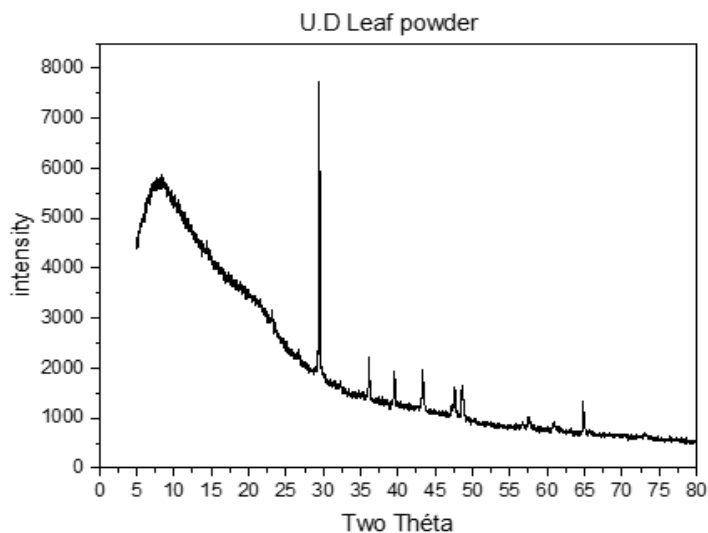


**Fig.IV.3. Spectres FTIR combinés**

L'examen des spectres révèle plusieurs pics dans la région des nombres d'onde de 4000 à 500  $\text{cm}^{-1}$ , mettant en évidence la richesse en métabolites secondaires des feuilles de l'ortie et, par conséquent, la nature complexe de la surface. La large bande à 3282,34  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement OH des alcools, phénols et acides carboxyliques, comme dans la cellulose la pectine et la lignine, confirmant la présence de groupes hydroxyle libres à la surface des feuilles, qui se déplace à 3279,59  $\text{cm}^{-1}$  après l'adsorption du cristal violet. Le déplacement est attribué aux interactions dipôle-dipôle et aux liaisons hydrogène. Les pics à 2920,01  $\text{cm}^{-1}$  et 2850,08  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribués aux vibrations aliphatiques asymétriques et symétriques des C-H, respectivement. Le pic à 1051,72  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la présence de l'étirement symétrique C—O—C de la cellulose, qui se déplace à 1059,08  $\text{cm}^{-1}$ , et l'étirement asymétrique du groupe C—O—C se déplace de 1327,51  $\text{cm}^{-1}$  à 1318,69  $\text{cm}^{-1}$  après l'adsorption, ce qui indique la présence d'interactions n- $\pi$ . Le pic à 1603,62  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration C-C aromatique, se déplace après l'adsorption à 1622,28  $\text{cm}^{-1}$  ; cela implique la présence d'interactions  $\pi$ - $\pi$ . Les pics à 1418,23  $\text{cm}^{-1}$ , 1015,18  $\text{cm}^{-1}$  et 865,80  $\text{cm}^{-1}$  correspondant respectivement à la flexion des liaisons C-H, la vibration O-CH<sub>3</sub> et la liaison C-H aromatique, se déplacent après l'adsorption à 1405,79  $\text{cm}^{-1}$ , 1021,32  $\text{cm}^{-1}$  et 872,02  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement. En raison des interactions entre la surface des feuilles de l'ortie et les molécules de colorant CV, la solution polluée est décontaminée.

## d-Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

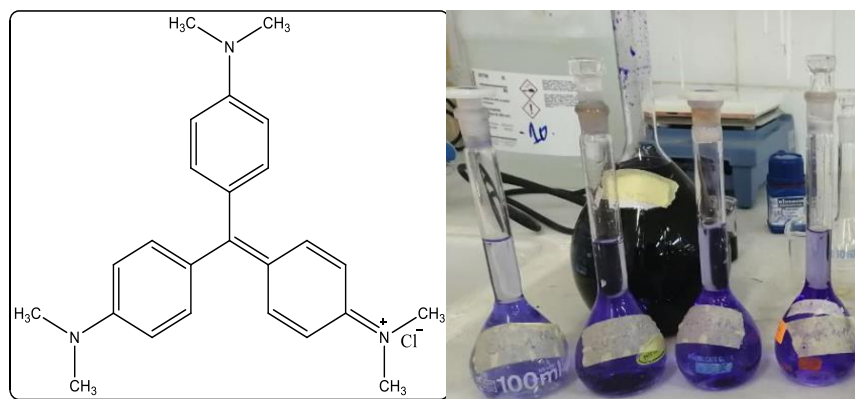
Le diffractogramme de la poudre d'ortie est présenté dans la figure IV.4 dans laquelle une bosse large et des pics de diffraction nets ont été observés, ce qui indique que l'adsorbant est constitué d'une combinaison de structures amorphes et cristallines.



**Fig.IV.4.** Spectres de l'analyse par diffraction des rayons X

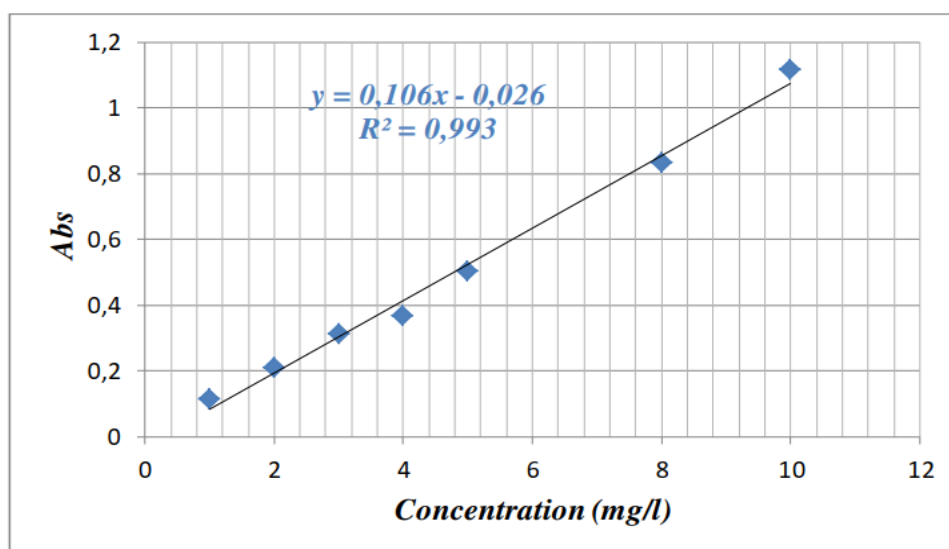
### IV.2.1.3. Préparation de l'adsorbat

Les produits chimiques utilisés dans ce travail étaient de qualité analytique et ont été utilisés tels quels sans purification supplémentaire. L'adsorbant, le cristal violet (C.I.42555,  $\lambda_{\text{max}} = 589$  nm, poids moléculaire = 407,99 g/mol, formule moléculaire =  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$ ), a été acheté auprès de Biochem Chemopharma (Fig.IV.5). Une solution mère de 500 mg/L a été préparée en dissolvant une quantité pesée de 0,5 g de cristal violet dans 1 L d'eau distillée. Les solutions de travail ont été préparées en diluant la solution mère du colorant avec l'eau distillée. Le pH a été ajusté en utilisant soit 0,1 M HCl soit 0,1 M NaOH. Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre numérique (Inolab pH 7310). La concentration du colorant dans les échantillons a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS Agilent Cary 60.



**Fig.IV.5.** Structure du cristal violet

Les solutions Crystal violet sont analysées par spectrophotométrie UV- visible à la longueur d'onde maximale 589 nm. La lecture des absorbances ou des densités optiques des différents solutions dans un domaine compris entre 10 ppm et 40 ppm permettant de tracer la courbe d'étalonnage. Cette courbe servira à la détermination des concentrations des solutions après adsorption par l'application de la loi de Beer-Lambert.



**Fig.IV.6.** Courbe d'étalonnage du CV à 589 nm

#### IV.2.1.4. Modes opératoires des essais d'adsorption

L'effet du pH initial (4,0 à 9,0), du temps de contact (5 à 150 min), de la masse d'adsorbant (0,05 à 0,8 g), de la concentration initiale du colorant (20 à 50 ppm) et de la température (293 à 323 K) sur l'adsorption du Cristal Violet ont été examinés dans un système batch. 100 mL de solution de colorant CV ont été mis en contact avec de la poudre de feuilles d'*Urtica Dioica* dans un agitateur magnétique. Après adsorption, les échantillons ont été filtrés et la concentration

résiduelle en colorant a été mesurée. L'absorption du colorant et le pourcentage d'élimination ont été calculés à l'aide de l'équation (IV.1) et (IV.2).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m_{ads}} \quad (IV.1)$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (IV.2)$$

Où

- $m_{ads}$  est la masse d'adsorbant (g),
- $V$  est le volume de la solution (L),
- $C_0$  et  $C_e$  représentent la concentration initiale et d'équilibre de CV ( $mg.L^{-1}$ ).

La modélisation des données d'équilibre a été évaluée par divers modèles d'isothermes, qui sont essentiels pour comprendre le mécanisme d'interaction entre les molécules adsorbées et les adsorbants lorsque le processus d'adsorption atteint l'équilibre. Par conséquent, les isothermes sont essentiels pour analyser et concevoir chaque système d'adsorption. Les modèles de Langmuir, Temkin, Freundlich, Dubinin-Radushekovich, Harkin-Jura, Halsey et Fowler-Guggenheim ont été appliqués pour décrire les données issues de l'adsorption du CV et les constantes correspondantes de chaque modèle ont été estimées. Les données expérimentales ont été ajustées également à différents modèles cinétiques, y compris les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, du pseudo-deuxième ordre et d'Elovich, ainsi qu'au modèle de diffusion intra-particulaire. La validité des isothermes et des modèles cinétiques a été confirmée par le coefficient de détermination ( $R^2$ ).

### **IV.3. Evaluation de l'activité antioxydante**

L'évaluation de l'activité antioxydante a été réalisée par trois méthodes, par mesure : de la capacité antioxydante totale (CAT), du pouvoir réducteur du Fer (FRAP) et par le piégeage du radical libre DPPH.

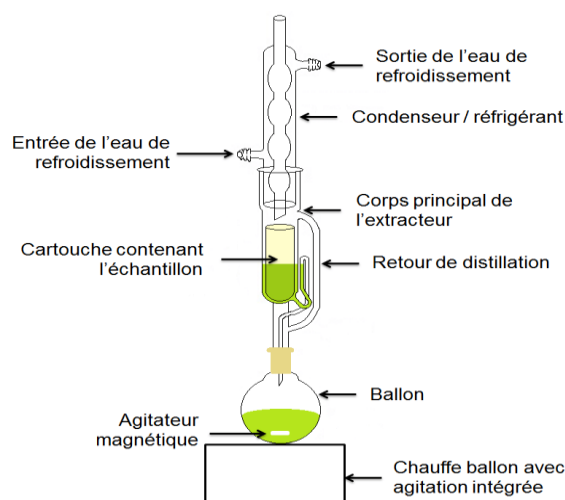
#### **IV.3.1. Matériel végétal**

Le matériel végétal est constitué des parties aériennes, plus particulièrement les feuilles de l'Urtica dioica qui ont été cueillies au mois de décembre 2021 de la région de Ramdane djamel Wilaya de Skikda, situé au Nord-Est Algérien à 17 km de sud de Skikda. Les feuilles ont été lavées à l'eau courante pour éliminer la poussière et d'autres impuretés, puis séchées pendant 15 jours à température ambiante, à l'abri de la lumière, dans un endroit bien ventilé. Une fois sèches, les feuilles ont été broyées à l'aide d'un broyeur électrique afin d'obtenir une poudre fine présentant une grande surface spécifique, ce qui améliore le rendement d'extraction.

#### **IV.3.2. Préparation de l'extrait méthanolique des feuilles : extraction par Soxhlet**

L'extraction par Soxhlet est une méthode simple à mettre en œuvre et adéquate pour l'extraction des principes actifs des plantes. Ce dispositif se compose d'un corps en verre dans lequel est placée une cartouche en papier-filtre épais en forme d'un bâtonnet, d'un tube siphon et d'un tube d'adduction. L'extracteur est placé sur un ballon contenant le solvant d'extraction (Fig.IV.7).

L'extrait méthanolique a été préparé en introduisant 30 g de poudre sèche d'ortie dans la cartouche. Un volume de 300 ml de méthanol a été versé dans un ballon de 500 ml. L'extraction a été effectuée pendant 5 h, durée considérée suffisante pour l'épuisement de la matrice végétale le filtrat obtenu a été ensuite évaporé dans un évaporateur rotatif pour obtenir un résidu sec. Ce dernier a été conservé dans un réfrigérant à température de 4°C et à l'abri de la lumière.



**Fig.IV.7.** Extracteur de soxhlet

### IV.3.3. Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante

Il existe de nombreuses méthodologies disponibles pour évaluer le potentiel antioxydant sous différentes conditions. Dans ce qui suit, nous décrirons les méthodes expérimentales utilisées dans notre étude.

#### IV.3.3.1. Capacité antioxydante totale TAC

Cette technique est fondée sur la réduction de molybdène Mo (VI) présent sous la forme d'ions molybdate  $\text{MoO}_4^{2-}$  à molybdène Mo(V)  $\text{MoO}^{2+}$  en présence de l'extrait pour former un complexe vert de phosphate/ Mo(V) en milieu acide.

Un volume de 0,3 ml de l'extrait méthanolique à différentes concentrations est introduite dans les tubes à essais, puis 3 ml de solution à préparer est additionné (la solution contient de l'acide sulfurique 0,6M, du phosphate de sodium 28 mM et du molybdate d'ammonium 4 mM). Les tubes sont agités et incubés au bain-marie à 95°C pendant 90 minutes. Après refroidissement l'absorbance est mesurée à 695 nm. Une courbe d'étalonnage est réalisée en parallèle dans les mêmes conditions opératoires en utilisant l'acide ascorbique comme contrôle positif.

#### IV.3.3.2. Test du pouvoir réducteur du Fer (FRAP)

L'évaluation est basée sur la réaction de réduction du (Fe+3) ferrique présent dans le complexe ferrocyanure de potassium en (Fe+2). Cette réaction suit le virement de la couleur jaune de la solution du fer ferrique en milieu acide en couleur bleu vert du fer ferreux, l'intensité de cette coloration est mesurée par spectrophotométrie UV-Vis à 700 nm.

2.5 ml de l'extrait à différentes concentrations est mélangé avec 2,5ml d'une solution tampon phosphate 0,2 M (pH 6,6) et 2,5ml d'une solution de ferricyanure de potassium  $K_3Fe(CN)_6$  à 1%. L'ensemble est incubé au bain Marie à 50°C pendant 20 min ensuite, 2.5 mL d'acide trichloracétique à 10% sont ajoutés pour stopper la réaction. Les tubes sont centrifugés à 3000 rpm pendant 10min. Un aliquote (2,5 mL) de surnageant est combinée avec 2,5ml d'eau distillée et 0,5ml d'une solution aqueuse de  $FeCl_3$  (à 0,1%).

#### **IV.3.3.3. Effet scavenger du radical DPPH**

L'effet antioxydant de l'extrait méthanolique des feuilles a été évalué par le teste DPPH, en raison de sa simplicité et sa rapidité. Le 2,2'-diphényl-1-picrylhydrazyle, radical libre relativement stable de couleur violacée, possède un électron non apparié sur le pont azote ; il est donc accepteur d'électron ou d'hydrogène. En présence de molécules antioxydantes il se réduit en forme non radicalaire DPPH-H de couleur jaune. Le pourcentage d'activité de piégeage des radicaux libres a été calculé selon l'équation suivante :

où 
$$IP \% = \frac{A_c - A_s}{A_c} * 100$$

$A_c$  : absorbance du contrôle et

$A_s$  = absorbance de l'échantillon.

L'acide ascorbique (vitamine C), a été utilisé comme standards positif, et été analysés dans les mêmes concentrations et conditions.

Un volume de 1,5 ml de solution méthanolique de l'extrait à différentes concentrations a été mélangé avec 0,5 ml de la solution méthanolique de DPPH (0,1 mM). Après 30 min de réaction à température ambiante dans l'obscurité, l'absorbance a été mesurée à 517 nm contre du méthanol comme blanc en utilisant un spectrophotomètre UV-VIS.

#### **IV.3.3.4. Concentration inhibitrice IC50%**

L'IC50 ou la concentration inhibitrice de 50 % du radical libre DPPH (aussi appelée EC50 pour Efficient Concentration 50%), est définie comme étant la concentration d'antioxydant requise pour diminuer la concentration initiale du radical DPPH de 50%. Elle est inversement liée à la capacité antioxydante. Plus la valeur de l'IC50 est basse, plus l'activité antioxydante d'un composé est grande.

## IV.4. Etude de l'activité inhibitrice

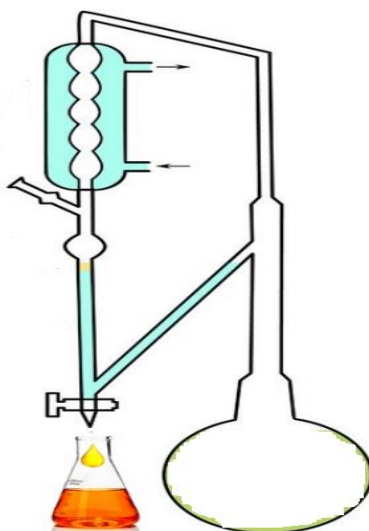
### IV.4.1. Protocole expérimental

#### IV.4.1.1. Préparation du métal

Dans notre étude, nous nous sommes intéressées à la corrosion de l'acier au carbone de référence A 106 (norme ASTM). Les plaques d'acier utilisées sont coupées en forme rectangulaire de dimension (10 mm × 10 mm × 2 mm) de composition chimique (0,29 % C, 0,88 % Mn, 0,09 % Cu, 0,08 % Ni, 0,06 % Cr, 0,04 % V, 98,56 % Fe). Elles seront utilisées pour l'étude de la perte de masse. Le polissage de la surface a été effectué à l'aide du papier abrasif de carbure de silicium (d'un grade allant de 350 à 4400 $\mu$ m), dégraissées à l'acétone lavées à l'eau distillée et séchées à température ambiante. Pour les études électrochimiques, les plaques sont enrobées par une résine laissant une surface de contact de 1cm<sup>2</sup> où la conductivité électrique est assurée par un câble de cuivre en contact direct avec l'acier.

#### IV.4.1.2. Préparation de l'inhibiteur

Des racines d'*Urtica Dioica* ont été récoltées et préparées pendant la période de floraison en septembre 2021 à Ramdane Djamel, Skikda, Nord-Est de l'Algérie. Un spécimen témoin a été conservé à l'Herbier de l'Université de Skikda du 20 août 1955. Les racines séchées de la plante ont été conservées en laboratoire à température ambiante (298 K) avant l'extraction, environ 300 g de racines en poudre ont été hydrodistillées dans un appareil de type Clevenger (Fig.IV.6) avec 1000 ml pendant 3 heures. Enfin, l'extrait aqueux a été filtré et séché sous sulfate de sodium anhydre et conservé à 4°C jusqu'à analyse par FTIR.



**Fig.IV.6.** Schéma de l'appareil Clevenger.

#### **IV.4.1.3. Milieu d'étude**

La solution agressive (HCL 1 M) est obtenue par dilution de l'acide concentré commercial de HCl à 37% (Merck) avec l'eau distillée, l'extrait aqueux a été ajouté dans une solution (HCl 1 M) pour obtenir une plage de concentration de 100 ppm à 800 ppm, la solution agressive sans l'inhibiteur a été considérée comme une solution à blanc.

#### **IV.4.1.4. Etude gravimétrique**

Les échantillons métalliques ont été immergés dans un volume de 100 ml de solution agressive pendant 48 h, maintenues à température constante (298 K) pour tous les tests ; 100, 200, 400 et 800 ppm étaient les concentrations d'inhibiteurs utilisées pour les mesures de perte de masse. Les échantillons ont été retirés par la suite, rincés à l'eau distillée, séchés à l'air puis pesés. La perte de masse a été calculée avant et après immersion.

#### **IV.4.1.5. Etude électrochimique**

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice déterminée par la méthode gravimétrique, ne permet pas d'accéder aux mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. D'autre part, les techniques électrochimiques (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, etc.) présentent l'intérêt d'être rapides, ils peuvent fournir des données quantitatives sur la vitesse de corrosion et sur l'évolution de la corrosion dans le temps, ce qui permet d'évaluer l'efficacité des stratégies de protection contre la corrosion.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes : l'acier au carbone a été utilisé comme électrode de travail (WE), le platine comme contre-électrode et l'électrode au calomel saturé (SCE) comme électrode de référence. L'électrode de travail a été polie, nettoyée à l'acétone, rincée à l'eau distillée et enfin séchée avant chaque expérience électrochimique. Elle a été exposée à 100 ml de la solution d'essai au potentiel libre. Le potentiel de circuit ouvert (OCP) a été enregistré en fonction du temps jusqu'à 30 min, toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un instrument Gamry Potentiostat/Galvanostat Reference 600 + (Fig.IV.7) surveillé par un ordinateur via le logiciel Echem Analyst version 7.8.1 pour le traçage, représenter graphiquement et ajuster les données. Les courbes de polarisation (Tafel) ont été balayées de la direction cathodique à la direction anodique, dans une plage de potentiel de -1000 mV à + 500 mV avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. Des mesures d'impédance ont été effectuées dans la gamme de fréquences de 100 KHz à 10 MHz en utilisant des signaux alternatifs d'amplitude 10 mV à l'OCP.



**Fig.IV.7.** Potentiostat/Galvanostat GAMRY Référence 6

# **Chapitre V**

## Résultats et discussion

## V.1. Introduction

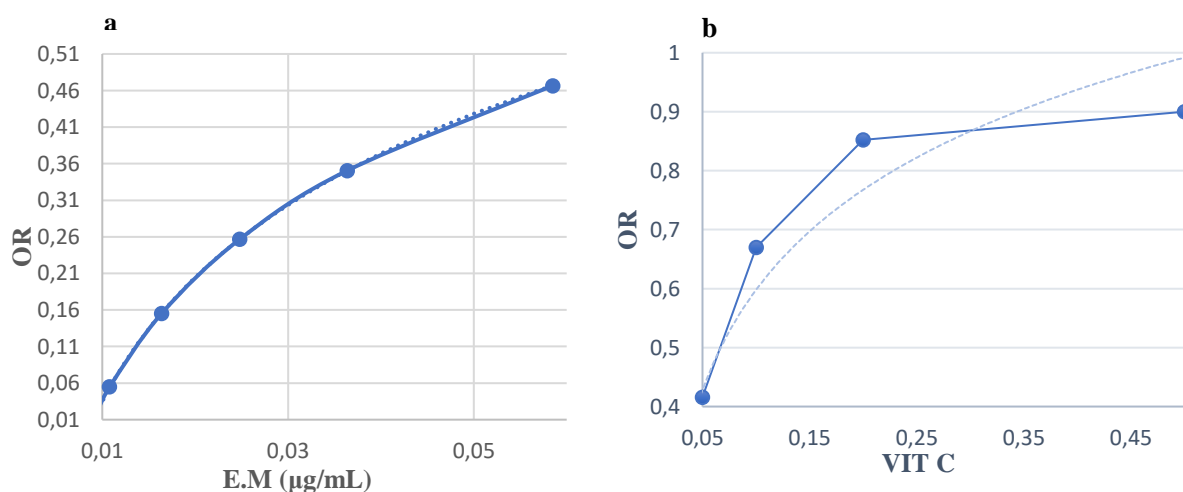
Cette partie consiste à évaluer l'activité biologique de l'extrait méthanolique de feuilles comme antioxydant en appliquant différentes techniques, en étudiant et en modélisant l'adsorption du colorant cristal violet à partir d'une solution aqueuse sur la poudre de feuilles sous l'influence de plusieurs facteurs, et en appliquant l'extrait aqueux de plante d'ortie comme inhibiteur vert de corrosion sur l'acier au carbone en présence d'acide chlorhydrique (1M), où plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisées, telles que la gravimétrie les méthodes électrochimiques stationnaires et non stationnaires.

## V.2. Résultats de l'étude de l'activité antioxydante

La présente étude s'intéresse à l'évaluation de l'activité biologique de l'extrait méthanolique des feuilles de l'ortie, Cet extrait était préparé par extraction Soxhlet dans le  $\text{CH}_3\text{OH}$ . L'évaluation de l'activité antioxydante a été réalisée par trois méthodes, par mesure : de la capacité antioxydante totale (CAT), du pouvoir réducteur du Fer (FRAP) et par le piégeage du radical libre DPPH.

### V.2.1. Capacité antioxydante totale TAC

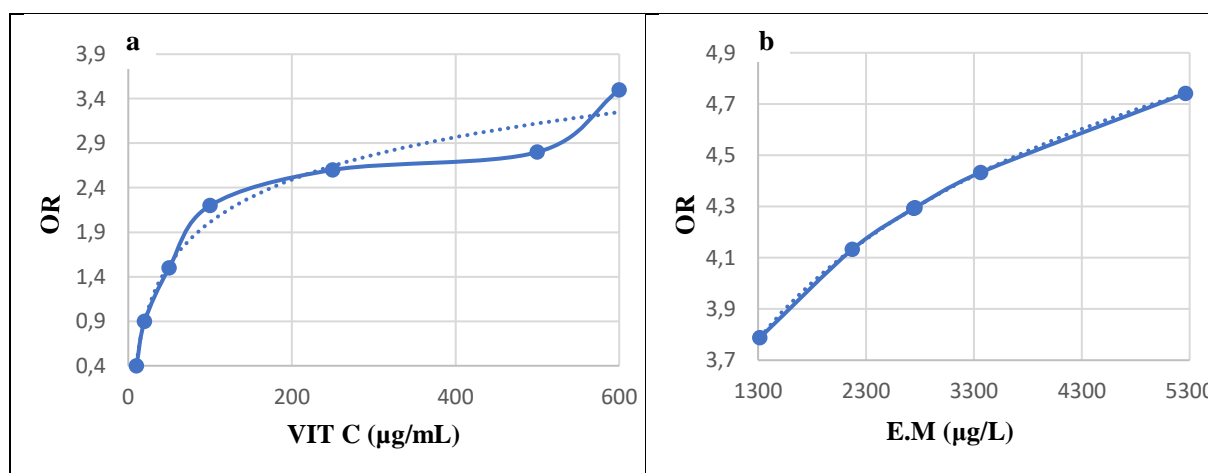
Les résultats obtenus montrent que les absorbances du standard positif et de l'extrait augmentent en fonction de la concentration (Figure.V.1). Toutefois, les absorbances du standard restent supérieures à celle de l'extrait. L'extrait méthanolique des feuilles de l'ortie a présenté une capacité antioxydante totale (CAT) aussi importante que l'acide ascorbique utilisé contrôle positif dans cette étude de  $0.067 \mu\text{g/mL}$ .



**Fig.V.1.** La capacité antioxydante total (CAT) a) de l'EM des feuilles b) de la Vitamine C

### V.2.2. Pouvoir réducteur du Fer (FRAP)

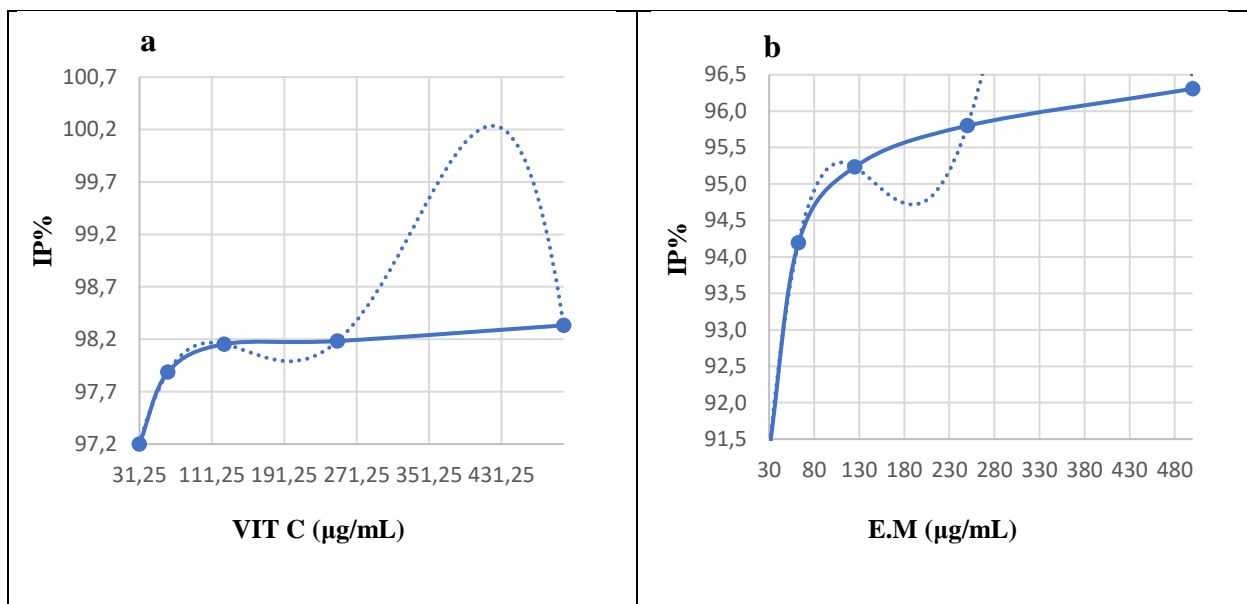
Le pouvoir réducteur de l'extrait méthanolique des feuilles ainsi que du standard positif (l'acide ascorbique) a été réalisé selon la réaction d'oxydoréduction du fer. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.2, il montre clairement que le pouvoir réducteur augmente avec l'augmentation de la concentration. L'extrait contient donc des composés possédant un pouvoir réducteur, ils sont donneurs d'électrons et peuvent réduire les intermédiaires oxydés des processus de peroxydation lipidique, de sorte qu'ils agissent comme antioxydants. L'extrait a montré un pouvoir réducteur similaire à celui du standard positif de 11.075  $\mu\text{g/mL}$ .



**Fig.V.2.** Pouvoir réducteur du Fer par le teste FRAP a) de la Vitamine C b) de l'extrait méthanoliques des feuilles

### V.2.3. Piégeage du radical libre DPPH

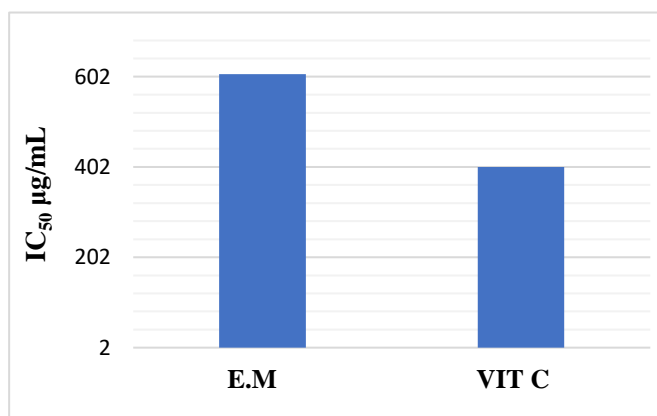
Les résultats du pouvoir antiradicalaire, de l'extrait méthanolique des feuilles et le standard Vit C, exprimés en pourcentage d'inhibition du radical DPPH sont illustrés dans la figure V.3. Les profils obtenus révèlent que les pourcentages d'inhibition du radical DPPH augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'extrait E.M et le standard positif. L'extrait a donné un pourcentage d'inhibition  $\text{IP}\% = 96.31$  très proche de celui de la Vitamine C  $\text{IP}\% = 98.30\%$ .



**Fig.V.3.** Effet scavenger du radical DPPH a) de la Vitamine C b) de l'extrait méthanoliques E.M des feuilles

#### V.2.4. Comparaison de la concentration inhibitrice IC<sub>50</sub>%

La Comparaison de la valeur IC<sub>50</sub> de l'extrait méthanolique de feuilles 607.455 µg/ mL avec celle de la Vitamine C, IC<sub>50</sub> = 402.212 µg/mL, montre que le standard positif a un potentiel antioxydant supérieure à l'extrait E.M étudié (Figure.V.4).

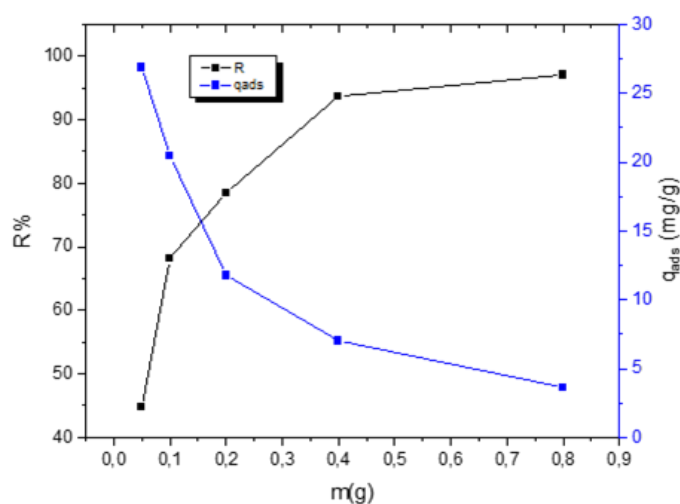


**Fig.V.4.** Concentration IC 50

### V.3. Résultats de l'étude de l'adsorption du Crystal violet

#### V.3.1. Effets de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination du CV a été étudié dans la plage de 0,05 g à 0,8 g pour une concentration initiale de CV de 30 mg/L (Figure V.5). Il a été constaté qu'en augmentant la masse de l'adsorbant, l'efficacité d'élimination augmente ; cela peut être attribué à l'augmentation du nombre de sites actifs d'adsorption avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. La capacité d'adsorption diminue principalement parce que les sites d'adsorption restent insaturés pendant le processus d'adsorption. Le nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption augmente en augmentant la dose d'adsorbant. Le pourcentage d'élimination maximal ( $R\% = 93,68\%$ ) a été obtenu avec 0,4 g de poudre d'ortie ; toute addition d'adsorbant au-delà de 0,4 g n'a pas entraîné de changement significatif, donc 0,4 g a été choisi pour les expériences ultérieures.

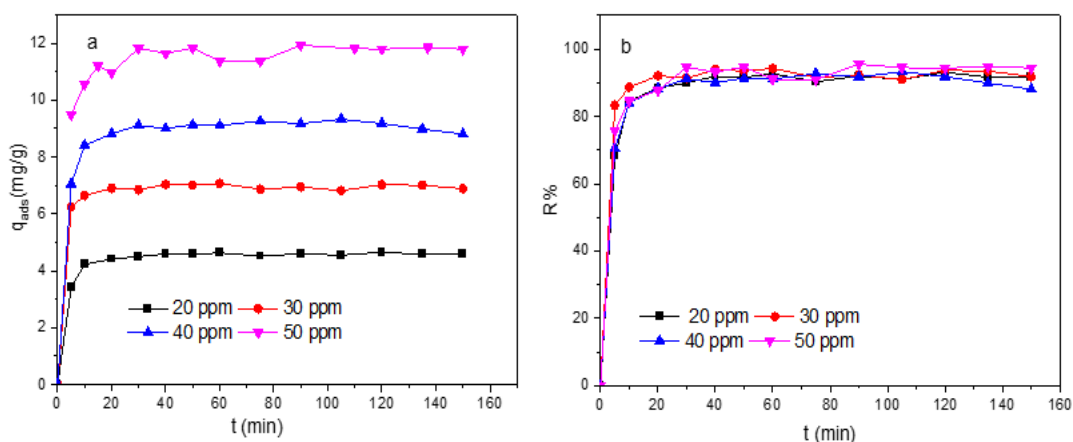


**Fig.V.5.** Effets de la masse d'adsorbant

#### V.3.2. Effet de la concentration initiale du colorant et du temps de contact

L'effet de la concentration initiale du colorant et du temps de contact sur la poudre d'ortie à quatre concentrations différentes (20, 30, 40, 50 mg/L) est présenté dans la figure V.6. Les courbes montrent que l'évolution de l'adsorption passe par trois phases principales. La première est caractérisée par une adsorption initiale rapide suivie d'une adsorption lente, et la dernière phase est le temps d'équilibre. L'augmentation rapide de l'adsorption au début pendant les premières 30 minutes est due à la disponibilité de nombreux sites actifs vacants pour la rétention du colorant CV. Cependant, avec l'augmentation du temps de contact, les sites actifs sont progressivement saturés, et l'augmentation de la capacité d'adsorption est plus lente jusqu'à

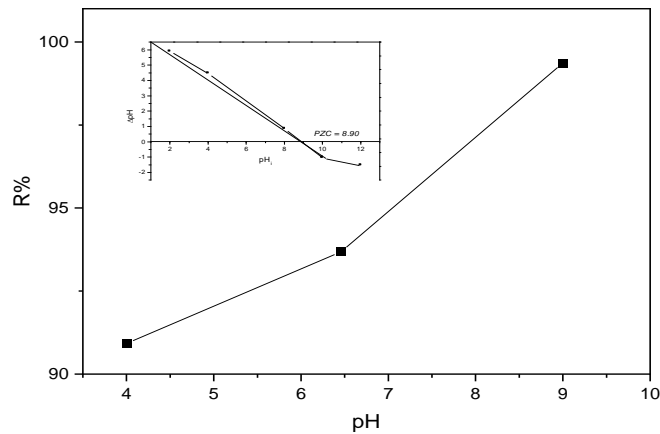
l'établissement de l'équilibre à 60 minutes. Il a été constaté qu'avec une augmentation de la concentration en colorant de 20 à 50 mg/L, le pourcentage d'élimination et la capacité d'adsorption augmentent en relation avec l'augmentation de la force motrice et le transfert de plus de molécules de colorant de la phase aqueuse à la phase solide. L'efficacité maximale de l'élimination du CV a été obtenue à 30 mg/L.



**Fig.V.6. a)** Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant sur la capacité d'adsorption **b)** sur le pourcentage de suppression

### V.3.3. Effet du pH de la solution ( $pH_i$ , $pH_{PCZ}$ )

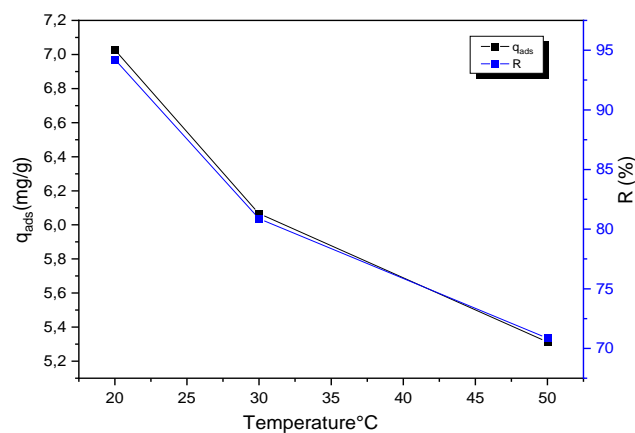
Le pourcentage d'élimination d'un colorant basique dépend fortement du pH de la solution car les ions  $H^+$  et  $OH^-$  ont tendance à rivaliser avec le CV pour les sites d'adsorption. L'effet du pH initial sur l'adsorption sur la poudre d'ortie a été examiné dans la plage de 4 à 9, et les résultats ont été représentés dans la figure V.7. Le pourcentage d'élimination du CV a augmenté avec l'augmentation du pH de la solution de colorant, avec un pic à pH 9 (99,37%). Par conséquent toutes les expériences ultérieures ont été réalisées à pH 9. Afin d'examiner l'effet du pH sur la charge de la surface, la détermination du  $pH_{PCZ}$  a été effectuée et trouvé à 8,98. L'adsorption des cations est favorisée lorsque le pH de la solution est supérieur au  $pH_{PCZ}$ , tandis que l'adsorption des anions est favorisée à un pH inférieur au  $pH_{PCZ}$ . Il est rapporté que si le pH optimal d'une solution est supérieur au  $pH_{PCZ}$ , la force électrostatique d'attraction entre les colorants chargés positivement et les adsorbants chargés négativement est considérablement renforcée et vice versa. Le colorant utilisé dans ce travail est basique ; sa dissolution libère des ions chargés positivement, ce qui explique l'adsorption accrue du CV à un pH supérieur à 8,98.



**Fig.V.7.** Effet du pH de la solution sur l'élimination du Crystal violet

### V.3.4. Effet de la température

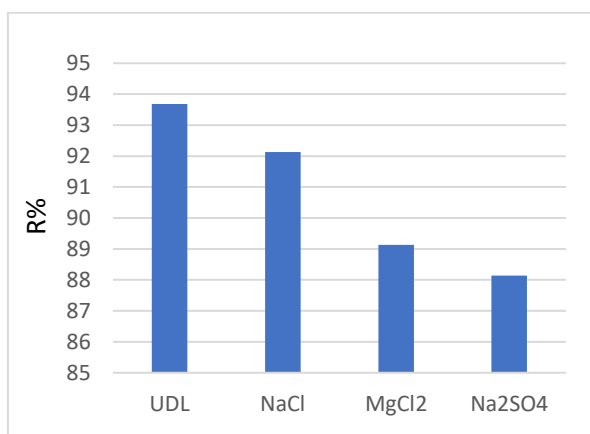
L'influence de la température de solution a été étudiée à 20°C, 30°C et 50°C dans des conditions optimales. Les résultats sur le taux d'élimination et la quantité adsorbée de colorant CV sont illustrés dans la figure V.8. Les résultats ont montré que la quantité adsorbée de CV diminue de 7,026 mg/g à 5,221 mg/g en augmentant la température de 20°C à 50°C. Le meilleur taux d'élimination a été trouvé à 93,68%. Cela indique que le processus est de nature exothermique. La diminution de l'adsorption du colorant à des températures élevées est due à l'altération ou aux dommages de la structure des sites actifs de l'adsorbant. De plus l'augmentation de la température peut augmenter la tendance des molécules adsorbées à se séparer de la surface des adsorbants en solution.



**Fig.V.8.** Effet de la température sur la capacité d'adsorption et d'élimination du Crystal violet

### V.3.5. Effet de la force ionique

La présence des sels tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates et les carbonates dans les colorants peuvent affecter les performances d'adsorption. Par conséquent, l'effet de sels, NaCl, MgCl<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sur l'élimination du colorant CV a été examiné dans des conditions optimales. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure.V.9. On peut vérifier le même comportement pour tous les sels étudiés. L'ajout de chaque sel entraîne une diminution du taux d'élimination. Le taux d'élimination était de 93,68 % en l'absence de sels et de 92,13 %, 89,88 % et 88,14 % en présence de 0,1 mol L<sup>-1</sup> des sels NaCl, MgCl<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivement.

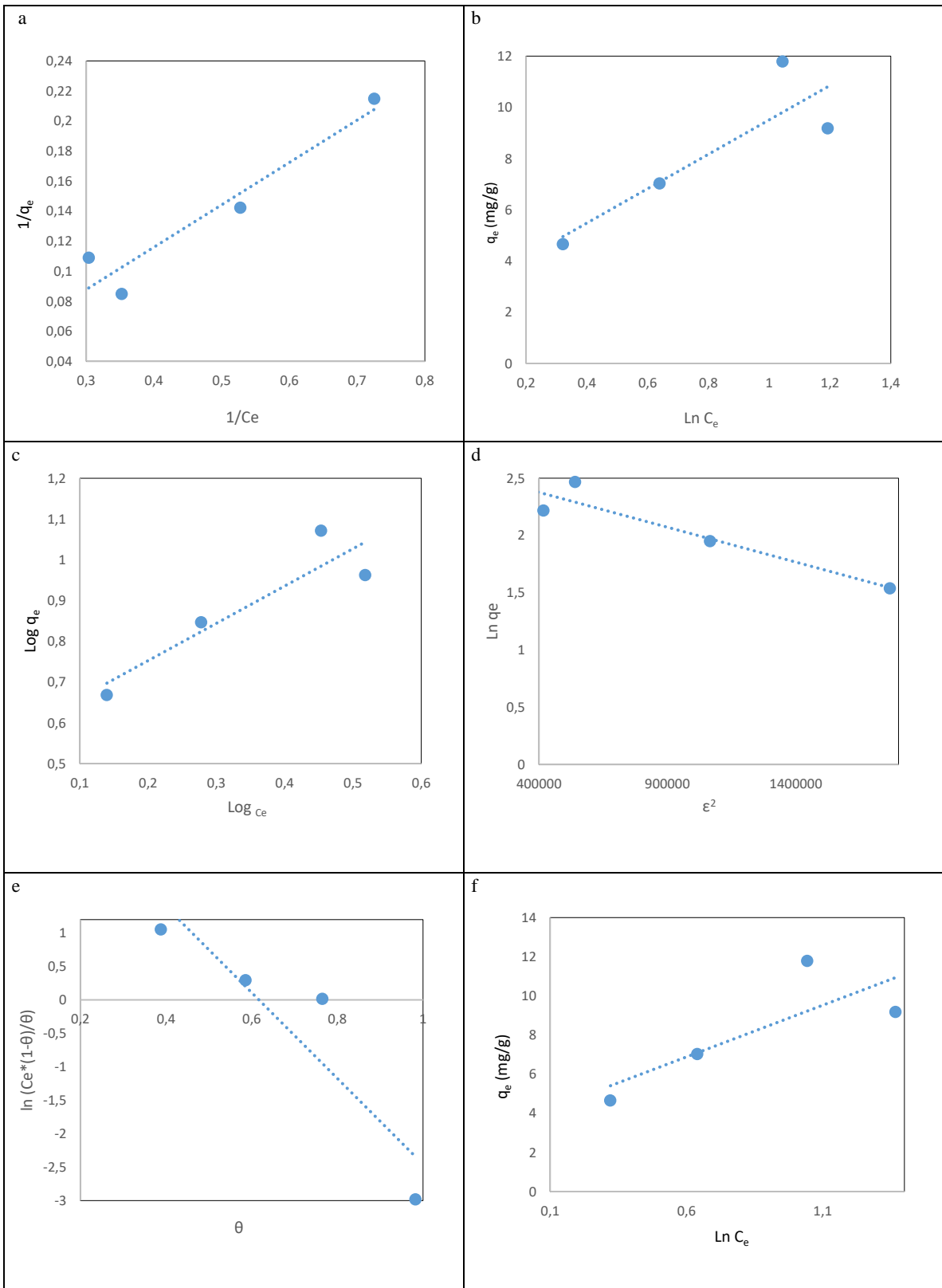


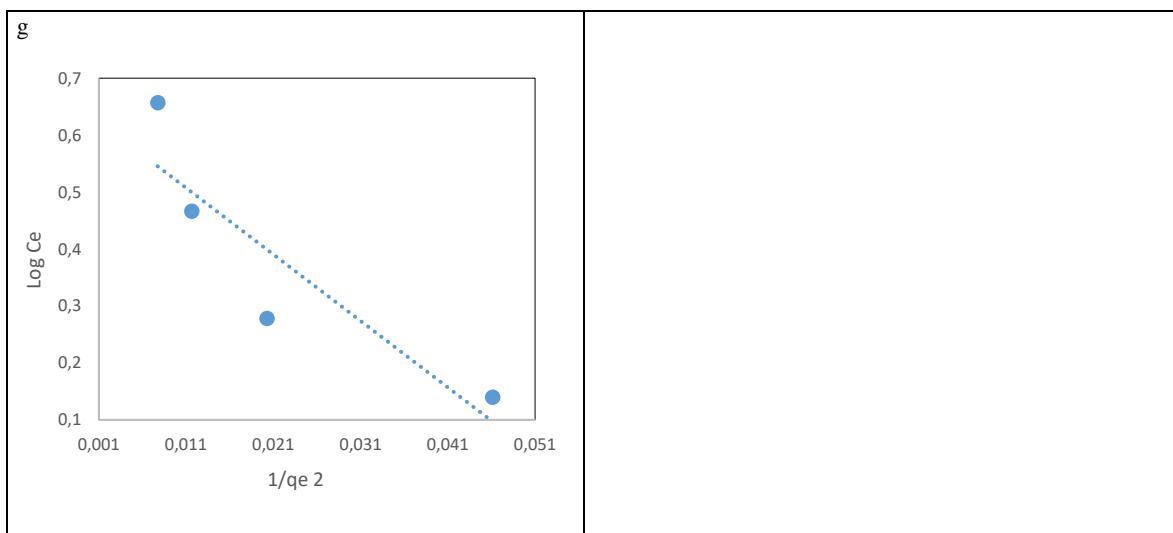
**Fig.V.9.** Effet de la force ionique sur l'élimination du Crystal violet

Il convient de noter qu'à un pH de 9, la surface des feuilles est chargée négativement et que les molécules du Crystal Violet sont chargées positivement. En général, lorsque les forces électrostatiques entre la surface de l'adsorbant et les ions adsorbés sont attractives, comme dans notre cas, une augmentation de la force ionique diminuera la capacité d'adsorption. L'augmentation de la force ionique crée une compétition entre les cations Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et les cations de colorant pour les sites actifs sur la surface des feuilles.

### V.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les résultats de l'étude d'équilibre sont présentés dans la figure V.10 et dans le Tableau 1, en se basant sur les coefficients de corrélation (R<sup>2</sup>), le Tableau V.1 montre que l'isotherme de Langmuir est le modèle le plus approprié pour décrire les données expérimentales.





**Fig.V.10.** Modélisation des isothermes d'adsorption a) Langmuir; b) Temkin; c) Frenlich; d) Dubinin-Radushekovich; e) Fowler-Guggenheim; f) Halsey; g) Harkin-Jur

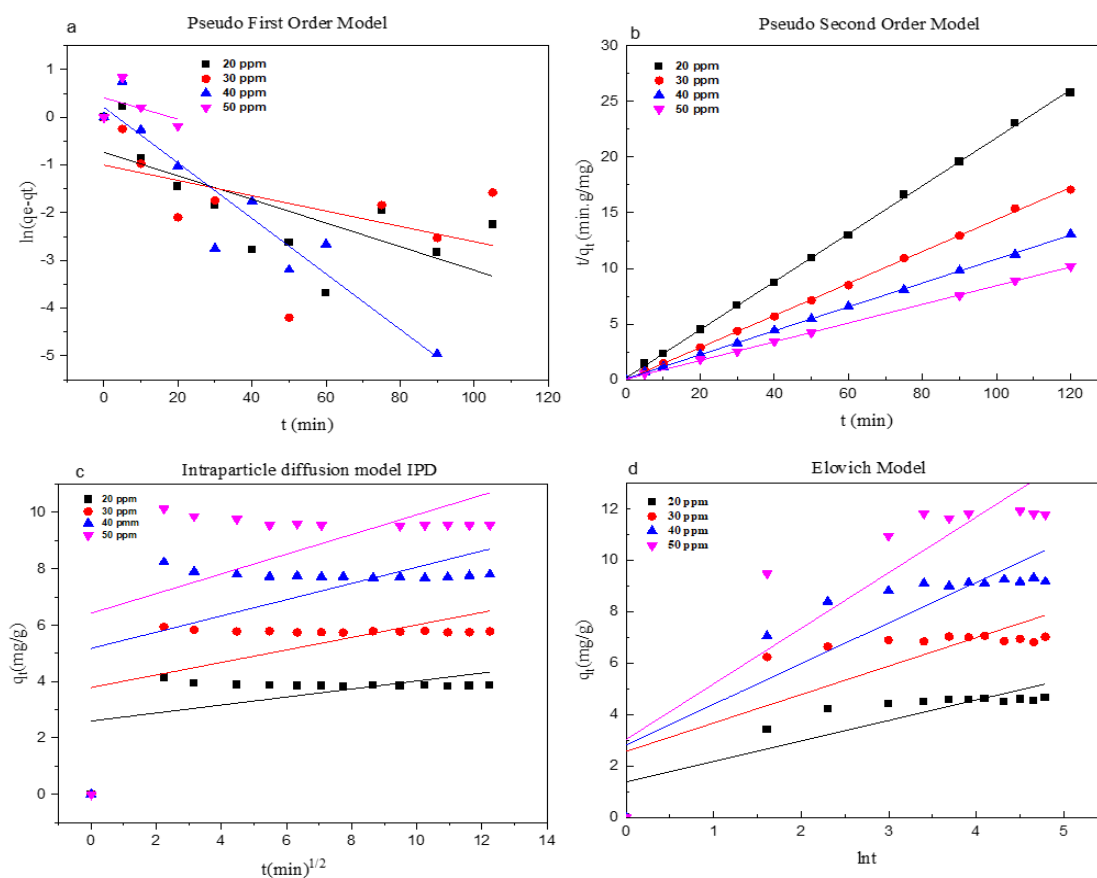
Par conséquent, l'adsorption des molécules de colorant CV en utilisant la poudre des feuilles est un processus monomoléculaire (la couche adsorbée est épaisse d'une seule molécule), se produisant à un nombre fixe de sites localisés définis qui sont énergétiquement équivalents, sans interaction entre le CV adsorbé.

**Tab.V.1.** Détermination de paramètres des équations linéaires

<b>Freundlich</b>		<b>D-R model</b>	
<b>K<sub>f</sub></b>	3.712	<b>q<sub>m</sub> (mg/g)</b>	13.739
<b>n</b>	1.755	<b>E (kJ/mol)</b>	0.913
<b>R<sup>2</sup></b>	0.827	<b>β</b>	6.0E-0.6
		<b>R<sup>2</sup></b>	0.886
<b>Temkin</b>		<b>Halsey</b>	
<b>K<sub>T</sub> (L/mg)</b>	1.516	<b>K<sub>H</sub></b>	0.496
<b>B<sub>T</sub> (J/mol)</b>	6.716	<b>n</b>	-0.189
<b>R<sup>2</sup></b>	0.759	<b>R<sup>2</sup></b>	0.631
<b>Langmuir</b>		<b>Fowler-G</b>	
<b>K<sub>L</sub> (L/mg)</b>	0.011	<b>ω</b>	-7808.969
<b>q<sub>m</sub> (mg/g)</b>	312.5	<b>K</b>	0.019
<b>R<sub>L</sub></b>	0.746	<b>R<sup>2</sup></b>	0.839
<b>R<sup>2</sup></b>	0.910		
<b>Harkin-Jura</b>			
<b>A</b>	0.085		
<b>B</b>	0.054		
<b>R<sup>2</sup></b>	0.802		

## V.5. Modélisation de cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permettra de déterminer d'une part compréhension du taux d'adsorption, de l'ordre de la réaction de surface et du mécanisme de contrôle du processus. Quatre modèles cinétiques bien connus ont été appliqués pour modéliser les données expérimentales (figure.V.11), à savoir le modèle de pseudo-premier ordre (PFO), le modèle de pseudo-deuxième ordre (PSO), le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire (IPD). Les tracés linéaires de tous les modèles cinétiques sont présentés dans la figure V.11, et leurs constantes et paramètres correspondants sont répertoriés dans le Tableau V.2.



**Fig.V.11.** Représentation graphique de la cinétique d'adsorption

**Tab.V.2.** Détermination de paramètres des modèles cinétiques

<b>Concentration (mg/L)</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
<b>PFO</b>				
<b>q<sub>e,exp</sub> (mg/g)</b>	4.655	7.026	9.170	11.790
<b>q<sub>e,cal</sub> (mg/g)</b>	0.975	0.367	1.231	1.508
<b>K<sub>1</sub>(min<sup>-1</sup>)</b>	-0.0004	-0.0009	-0.0009	-0.0004
<b>R<sup>2</sup></b>	-0.7176	-0.48980	-0.9414	-0.4344
<b>PSO</b>				
<b>q<sub>e, cal</sub> (mg/g)</b>	4.640	6.959	9.311	11.918
<b>K<sub>2</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0.243	0.894	0.116	0.115
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9998	0.9997	0.9998	0.9998
<b>Elovich</b>				
<b>α (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</b>	1.256	0.903	0.632	0.4622
<b>β (g/mg)</b>	5.701	12.009	5.959	2
<b>R<sup>2</sup></b>	0.8609	0.9744	0.8582	4.069
				0.8781
<b>IPD</b>				
<b>K<sub>diff</sub>(mg.g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>)</b>	0.28	1.011	0.560	0.785
<b>C</b>	2.27	3.883	4.589	5.230
<b>R<sup>2</sup></b>	0.7201	0.6450	0.7189	0.7440

Les données cinétiques du modèle de pseudo-premier ordre (PFO) étaient adaptées aux plus faibles coefficients de corrélation ( $R^2 < 0$ ). Par conséquent, ce modèle n'est pas adapté pour décrire le processus d'adsorption. Les coefficients de corrélation  $R^2$  étaient proches de l'unité ( $R^2 > 0,999$ ) pour le modèle de pseudo-deuxième ordre (PSO) et supérieurs à ceux du modèle d'Elovich ( $R^2 : 0,860 - 0,974$ ), suivis du modèle de diffusion intraparticulaire (IPD) ( $R^2 : 0,645 - 0,720$ ). De plus, la valeur de  $q_e$  calculée à partir de l'équation du modèle de pseudo-premier ordre montrait une excellente concordance avec les résultats expérimentaux. Le modèle cinétique PSO décrit le processus d'adsorption ; cela implique que l'adsorption est gouvernée par le processus d'adsorption chimisorption, bien que le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbant puisse être significatif.

## V.6. Etude thermodynamique

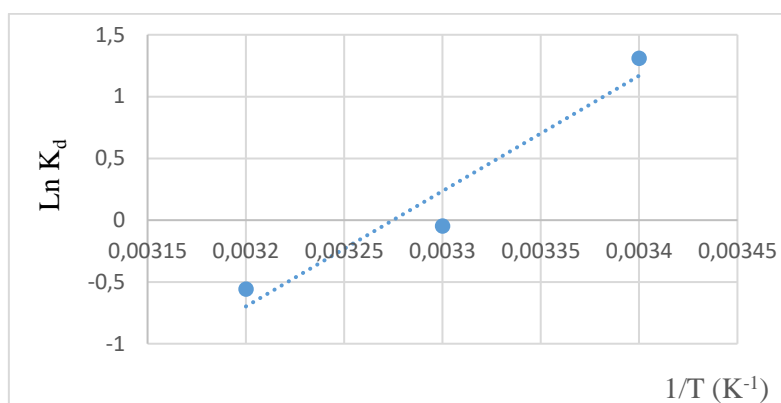
Les paramètres thermodynamiques tels que ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) sont essentiels pour comprendre les changements énergétiques associés au processus d'adsorption. Ils ont été estimés en utilisant

Les équations suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln K_d = -\Delta G / RT = \Delta S / R - \Delta H / RT$$

La valeur de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  peut être calculée à partir du graphique de l'équation de Van't Hoff et les résultats sont présentés dans la (Figure.V.12) et illustrés dans le Tableau V.3. Les valeurs négatives et positives de  $\Delta G$  dans les plages de température de 20 à 30°C et 50°C confirment que l'adsorption du Crystal violet est spontanée, réalisable et favorable à basse température et non spontanée à des températures plus élevées. De plus, la valeur négative de l'enthalpie confirme la nature exothermique du processus d'adsorption. La valeur négative de  $\Delta S$  indique que l'adsorption du violet de cristal se produit avec une diminution de l'aléatoire à l'interface adsorbant-solution.



**Fig.V.12.** Représentation de l'équation de Van't Hoff

**Tab.V.3.** Paramètres thermodynamiques

T(K)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol.K)
293	-3.142		
303	-0.600	-77.615	-0.254
323	4.483		

A la fin de cette étude, on peut tirer les points suivants :

- Les résultats précédents montrent que l'adsorption du Crystal Violet sur la poudre d'ortie augmente avec une augmentation de la concentration initiale du colorant et du temps de contact jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à 60 minutes et à une concentration de 30 mg/L.

- La capacité d'adsorption augmente avec une augmentation de la masse d'adsorbant jusqu'à un optimum de 0,4 g. La suppression du CV sur la poudre est meilleure à un pH basique de 9 et à des températures basses de 20°C. Le pourcentage maximal d'élimination obtenu dans des conditions optimales est de 93,68 %.
- À partir de l'énergie moyenne de sorption calculée (E) à partir du modèle de Dubini-Radishkevich, la valeur E (0,913 kJ/mol) est plus petite que la plage d'énergie d'une réaction d'adsorption 8-16 kJ/mol, donc on peut conclure que l'adsorption est un type de processus physique.
- Les données cinétiques sont mieux corrélées avec le modèle du deuxième ordre, avec des coefficients de corrélation élevés ( $R^2 > 0,999$ ), suggérant un processus d'adsorption chimisorption.

## **V.7. Etude de l'activité inhibitrice**

Cette dernière partie est consacrée à l'effet de l'extrait aqueux d'*Urtica dioica* en milieu acide (HCL 1M) dans le but d'étudier les propriétés d'inhibition de la corrosion en tant qu'inhibiteur vert contre la corrosion des pipelines en acier au carbone. Il sera principalement ajouté dans les circuits de refroidissement et les équipements de production de vapeur, l'extrait est obtenu par hydrodistillation à l'aide d'un appareil de type Clevenger puis caractérisé par analyse FTIR. Le travail a été réalisé à l'aide d'une étude de perte de masse et de méthodes électrochimiques pour caractériser le mode d'action, afin d'optimiser la concentration en inhibiteur dans le milieu étudié.

### **V.7.1. Protocole expérimental**

#### **V.7.1.1. Préparation du métal**

Dans notre étude, nous nous sommes intéressées à la corrosion de l'acier au carbone de référence A 106 (norme ASTM). Les plaques d'acier utilisées sont coupées en forme rectangulaire de dimension (10 mm × 10 mm × 2 mm) de composition chimique (0,29 % C, 0,88 % Mn, 0,09 % Cu, 0,08 % Ni, 0,06 % Cr, 0,04 % V, 98,56 % Fe). Elles seront utilisées pour l'étude de la perte de masse. Le polissage de la surface a été effectué à l'aide du papier abrasif de carbure de silicium (d'un grade allant de 350 à 4400µm), dégraissées à l'acétone lavées à l'eau distillée et séchées à température ambiante. Pour les études électrochimiques, les plaques sont enrobées par une résine laissant une surface de contact de 1cm<sup>2</sup> où la conductivité électrique est assurée par un câble de cuivre en contact direct avec l'acier.

### V.7.1.2. Préparation de l'inhibiteur

Des racines d'*Urtica Dioica* ont été récoltées et préparées pendant la période de floraison en septembre 2021 à Ramdane Djamel, Skikda, Nord-Est de l'Algérie. Un spécimen témoin a été conservé à l'Herbier de l'Université de Skikda du 20 août 1955. Les racines séchées de la plante ont été conservées en laboratoire à température ambiante (298 K) avant l'extraction, environ 300 g de racines en poudre ont été hydrodistillées dans un appareil de type Clevenger avec 1000 ml pendant 3 heures. Enfin, l'extrait aqueux a été filtré et séché sous sulfate de sodium anhydre et conservé à 4°C jusqu'à analyse par FTIR.

### V.7.1.3. Milieu d'étude

La solution agressive (HCL 1 M) est obtenue par dilution de l'acide concentré commercial de HCl à 37% (Merck) avec l'eau distillée, l'extrait aqueux a été ajouté dans une solution (HCl 1 M) pour obtenir une plage de concentration de 100 ppm à 800 ppm, la solution agressive sans l'inhibiteur a été considérée comme une solution à blanc.

### V.7.2. Résultats de l'étude gravimétrique

L'efficacité d'inhibition en milieu acide (HCL 1 M) avec et sans ajout de différentes concentrations d'inhibiteur a été calculé pendant une période de 72 h à 298 K. Les données du tableau V.4 indiquent que l'efficacité d'inhibition augmentait avec la concentration d'inhibiteur et atteignait une valeur maximale de 94 %, correspondant à 800 ppm de concentration d'inhibiteur. Cela implique qu'il existe une interaction entre les molécules d'inhibiteur et la surface métallique et conduit à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface exposée de l'acier au carbone ; la première couche peut créer un film protecteur contre l'attaque du HCl et isoler la zone métallique exposée des ions agressifs présents dans la solution.

**Tab.V.4.** Résultats de l'étude de la perte de masse

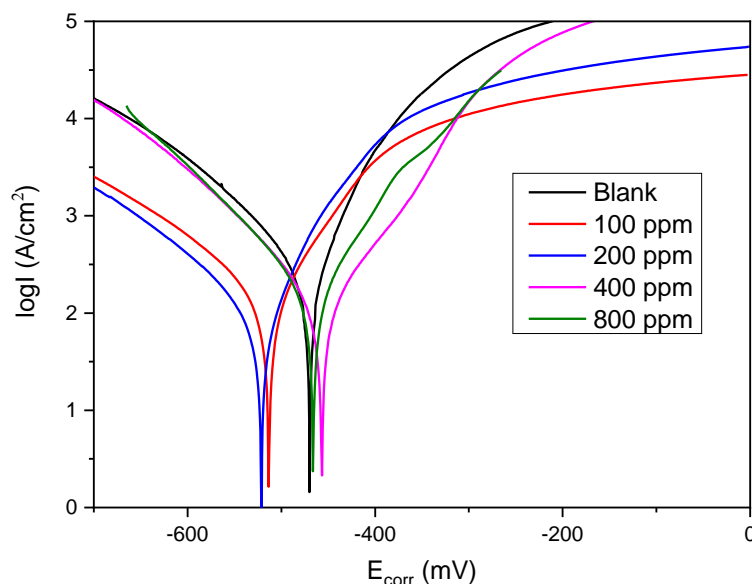
Concentration Inhibiteur (ppm)	Vitesse Corrosion (mpy)	Efficacité (IE %)
Blank	0,0103	-
100	0,0032	68
24 h 200	0,0027	73
400	0,0021	78
800	0,0006	94,17

48 h	Blank	0,0135	-
	100	0,0039	72
	200	0,0340	75
	400	0,0025	82
	800	0,0008	94,07
72 h	Blank	0,0157	-
	100	0,0088	43
	200	0,0052	55
	400	0,0035	72
	800	0,0010	93,63

### V.7.3. Résultats de l'étude électrochimique

#### V.7.3.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence des extraits méthanoliques de l'Urtica dioica, à différentes concentrations, en milieu HCl (1M) à 25°C sont présentées sur la figure V.13.



**Fig.V.13.** Courbes de polarisation en absence et en présence des extraits méthanoliques de l'Urtica dioica, à différentes concentrations, en milieu HCl (1M)

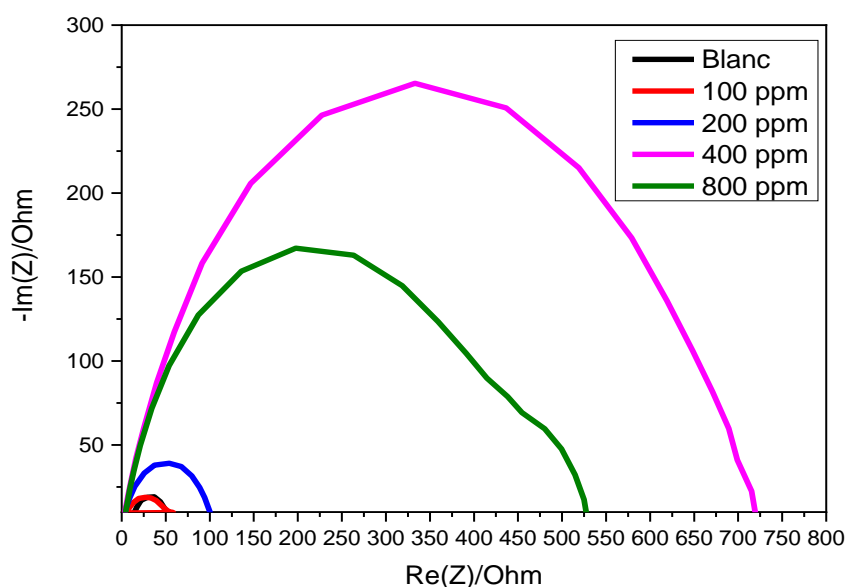
Une comparaison des courbes de polarisation présentées ci-dessus montre que l'addition d'inhibiteur vert au milieu corrosif s'accompagne d'une diminution des courants partiels anodique et cathodique. Cela signifie que l'effet inhibiteur augmente avec la concentration jusqu'à 400 ppm, confirmant ainsi les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation potentiodynamique (tab.V.5). Cette diminution est plus remarquable dans le domaine anodique que dans le domaine cathodique. Ce résultat montre que l'inhibiteur testé est un inhibiteur mixte avec une efficacité inhibitrice atteignant 71 %.

**Tab.V.5.** Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation

C (ppm)	$-E_{\text{Corr}}$ (mV)	$i_{\text{Corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$	$\beta_c$	(IE %)
Blank	471.838	450.132	88.1	143.1	-
100	515.142	209.445	103.7	169.5	51.08
200	521.255	181.489	101.1	187.8	57.76
400	456.886	121.318	78.4	103.7	71.71
800	466.176	192.278	81.3	109.3	55.09

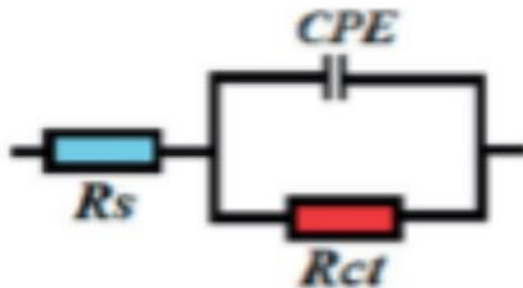
### V.7.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de compléter les résultats obtenus en courant continu, on fait recours aux mesures d'impédance électrochimique qui permettent de décomposer les mécanismes réactionnels en processus élémentaires. Les résultats de cette méthode, obtenus sous forme de diagrammes de Nyquist à partir des mesures EIS en absence et en présence de l'inhibiteur à 298 K, sont présentés sur la figure (Fig. V.14).

**Fig.V.14.** Diagramme d'impédance de Nyquist en absence et en présence de l'extrait méthanolique de l'Urtica dioica, à différentes concentrations, en milieu HCl (1M)

D'après la figure.V.14, nous remarquons que l'introduction progressive de l'inhibiteur dans la solution agressive conduit à l'augmentation des boucles capacitatives semi-circulaires dans le diagramme de Nyquist jusqu'à 400 ppm, indiquant un renforcement du film inhibiteur à la surface du métal ce qui ralentit le processus de corrosion. La forme semi-circulaire est associée à la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) dont les boucles capacitatives ne sont pas parfaites ; ceci peut être attribué à la rugosité de la surface de l'acier.

Pour décrire l'ensemble des phénomènes mis en jeu à l'interface métal/solution, le diagramme de Nyquist peut être analysé et modélisé en termes de circuit équivalent simple, nous avons utilisé le circuit électrique présenté sur la figure V.15, où  $R_s$  est la résistance de la solution,  $R_{ct}$  représente la résistance de transfert de charge et CPE (élément de phase constante).



**Fig.V.15.** Circuit équivalent à l'interface métal/solution.

Le circuit est constitué de deux groupes de composants, avec  $R_s$  en série avec un groupe branché en parallèle comprenant  $R_{ct}$  et CPE. Ce dernier remplace la capacité idéale et modélise les propriétés non idéales de la double couche électrochimique à l'interface électrode/électrolyte en tenant compte les phénomènes comme la rugosité et l'inhomogénéité de la surface de l'acier. Les paramètres d'impédance sont déduits des courbes d'impédances par simulation des courbes expérimentales avec le logiciel EC-Lab, l'impédance d'un CPE peut être définie comme l'équation V.1 :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 (j.\omega)^n} \quad (V.1)$$

Où  $Y_0$  est la constante de CPE,  $j$  est le nombre imaginaire,  $n$  est l'exposant de CPE qui peut être utilisé comme indicateur de l'hétérogénéité ou de la rugosité de la surface et  $\omega = 2\pi f$  est la fréquence angulaire pour laquelle la composante imaginaire de l'impédance est maximale. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice des différentes concentrations obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E) sont réunies dans le tableau V.6.

L'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur a été calculée à partir des valeurs de résistance de transfert de charge provenant des diagrammes de Nyquist en utilisant l'équation (V.2) :

$$E\% = \frac{(R_{ct(inb)} - R_{ct_0})}{R_{ct(inb)}} \times 100 \quad (V.2)$$

Où  $R_{ct_0}$  et  $R_{ct(inb)}$  sont respectivement les résistances de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur.

**Tab.V.6.** Paramètres électrochimiques déduits des courbes de Nyquist et efficacités inhibitrices calculées.

Concentration	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	CPE ( $mF.S^{n-1}$ )	n	$\theta$	E(%)
Blank	9.193	50.11	2.760	0.823	-	-
100 ppm	1.221	66.34	1.035	0.769	0.3239	32.29
200 ppm	0.925	105.5	0.708	0.868	0.5250	52.50
400 ppm	1.136	703.6	0.936	0.832	0.9288	92.88
800 ppm	1.651	486.9	0.528	0.824	0.8970	89.70

D'après les résultats obtenus du Tableau V.6, nous pouvons tirer les remarques suivantes :

- En absence d'inhibiteur, la faible valeur de la résistance du transfert de charge  $R_{ct}$ , obtenue dans la solution de HCl (1M) témoigne d'une corrosion importante de l'acier au carbone dès les premières minutes d'immersion.
- En présence de l'inhibiteur, la valeur de  $R_{ct}$  devient plus importante avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 400 ppm, alors que les valeurs de CPE diminuent. La diminution des valeurs de CPE peut être attribuée à la diminution de la constante diélectrique locale ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, suggérant que les molécules de l'extrait étudié fonctionnent par adsorption à l'interface métal /solution.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration jusqu'à 400 ppm. Elle atteint une valeur maximale de 92.88 % pour 400 ppm. Ces résultats confirment, une fois encore, que l'extrait naturel étudié de l'*Urtica dioica* est capable de servir d'inhibiteur de corrosion.

## Conclusion générale et perspectives

La valorisation des plantes médicinales présente un potentiel significatif pour répondre à divers besoins actuels, et offre de nombreuses perspectives prometteuses, à la fois du point de vue environnemental, médical et économique en vue de remplacer l'utilisation des composés toxiques par des composés naturels et durables.

Dans cette perspective, notre travail englobe deux aspects environnementaux : d'une part, la valorisation des extraits naturels de l'ortie et, d'autre part, l'étude de leur capacité adsorbante dans l'élimination du Crystal violet, l'évaluation de leur pouvoir antioxydant via l'extrait méthanolique des feuilles, ainsi que l'application de l'extrait aqueux dans le contexte anticorrosion en tant qu'inhibiteur vert.

Premièrement, Les résultats obtenus de l'adsorption du Crystal violet sur la poudre des feuilles d'ortie sont prometteurs avec un taux maximal d'élimination atteignant 93,68 % dans des conditions optimales en faisant varier différents paramètres tels que le temps de contact, le pH de la solution initiale, la masse de l'adsorbant, la concentration du colorant et la température. De plus, l'équilibre d'adsorption a été décrit par l'isotherme de Langmuir, la modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo-deuxième ordre, suggérant un mécanisme de chimisorption. Les paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption est exothermique, spontanée et non spontanée avec un désordre décroissant à l'interface adsorbant/adsorbat.

Ensuite, le potentiel antioxydant a été confirmé par trois tests : méthode de réduction de phosphomolybdate (Capacité Antioxydante Totale : CAT), méthode de réduction des ions ferriques (FRAP) et l'effet scavenger du radical libre (DPPH). Ces tests ont montré que l'extrait méthanolique possède une forte activité antioxydante, aussi importante que celle présentée par le standard positif utilisé dans ce travail, qui est la vitamine C.

D'autre part, ce travail nous a permis de mettre en valeurs les propriétés inhibitrices de l'ortie dont l'activité inhibitrice a été vérifiée pour l'extrait aqueux à différentes concentrations. Les courbes de polarisation obtenues indiquent que l'addition de l'inhibiteur au milieu corrosif provoque une diminution de la vitesse de corrosion jusqu'à 400 ppm, accompagnant d'une diminution des courants partiels anodique et cathodique. Ce résultat montre que l'inhibiteur testé est un inhibiteur mixte avec une efficacité inhibitrice importante atteignant 71 %. Les diagrammes d'impédance ont montré que l'introduction progressive de l'inhibiteur dans la solution agressive conduit à l'augmentation des boucles capacitatives semi-circulaires dans le

diagramme de Nyquist jusqu'à 400 ppm, indiquant un renforcement du film inhibiteur à la surface du métal avec une efficacité allant jusqu'à 92.88 %, ce qui ralentit le processus de corrosion. La forme semi-circulaire est associée à la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) dont les boucles capacitives ne sont pas parfaites ; ceci peut être attribué à la rugosité de la surface de l'acier. Ces résultats confirment, une fois encore, que l'extrait naturel étudié de l'*Urtica dioica* est capable de servir d'inhibiteur de corrosion.

Finalement, ce travail nous a permis de mettre en valeur les principes actifs de l'*Urtica dioica* et d'exploiter leur pouvoir antioxydant, adsorbant et inhibiteur de corrosion, dans le cadre de la contribution à la valorisation de cette plante, afin d'offrir des alternatives aux traitements synthétiques et parfois toxiques, tout en promouvant la durabilité et la biodiversité.

Dans le cadre des perspectives futures, nous envisageons de réaliser les travaux suivants :

- Étude de l'efficacité de la substitution des inhibiteurs synthétiques utilisés à grande échelle dans l'industrie pétrochimique.
- Étude de l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'*Urtica dioica*.
- Caractérisation de la surface de l'acier au carbone en absence et en présence de l'inhibiteur à l'aide de méthodes d'analyse telles que le microscope à balayage (MEB) électronique analyse par diffraction des rayons X (XRD).

## Références bibliographiques

- [1] S. Quezel, P., & Santa, Nouvelle Flore De L'algérie Et Des Régions Désertiques Méridionales, In: Paris, 1962: Pp. 0–363.
- [2] Tuner Nj, Médecine Traditionnelle Des Premières Nations Au Canada, *Encycl. Can.* (2020) 94.
- [3] Tiwari O. N And Rohinikumar Singh M, Biodiversity, Occurrence And Succession Of Cyanobacteria, *J. Ind. Bot. Soc.* (2005) 84 (1–4); 107-110.).
- [4] M.B. Tadhani, V.H. Patel, R. Subhash, In Vitro Antioxidant Activities Of Stevia Rebaudiana Leaves And Callus, *J. Food Compos. Anal.* 20 (2007) 323–329. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2006.08.004>.
- [5] B. Issam, B. Souad, M. Wahiba, S. Chafia, C. Mouna, N. Malfi, B. Dalila, Z. Amel, Crystal Violet Removal From Aqueous Solution Using Urtica Dioica Leaves Powder As A Low-Cost Natural Adsorbent: Isotherm, Kinetics And Thermodynamics Studies, *Chem. Africa.* 7 (2024) 915–928. <https://doi.org/10.1007/s42250-023-00796-z>.
- [6] J. Kuttiani Ali, C. Maher Chabib, M. Abi Jaoude, E. Alhseinat, S. Teotia, S. Patole, D. Hussain Anjum, I. Qattan, Enhanced Removal Of Aqueous Phenol With Polyimide Ultrafiltration Membranes Embedded With Deep Eutectic Solvent-Coated Nanosilica, *Chem. Eng. J.* 408 (2021) 128017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128017>.
- [7] A.A. Attia, B.S. Girgis, S.A. Khedr, Capacity Of Activated Carbon Derived From Pistachio Shells By H<sub>3</sub> Po 4 In The Removal Of Dyes And Phenolics, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 611–619. <https://doi.org/10.1002/jctb.743>.
- [8] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A Detailed Electrochemical/Theoretical Exploration Of The Aqueous Chinese Gooseberry Fruit Shell Extract As A Green And Cheap Corrosion Inhibitor For Mild Steel In Acidic Solution, *J. Mol. Liq.* 282 (2019) 366–384. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.011>.
- [9] G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A. Dehghani, M. Ramezanzadeh, Novel Cost-Effective And High-Performance Green Inhibitor Based On Aqueous Peganum Harmala Seed Extract For Mild Steel Corrosion In Hcl Solution: Detailed Experimental And Electronic/Atomic Level Computational Explorations, *J. Mol. Liq.* 283 (2019) 174–195. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.086>.
- [10] H. Boukhebti, I. Demirtas, L. Omar, A.N. Chaker, Chemical Composition, Antibacterial Activity Of Essential Oil And Anatomical Study Of Chrysanthemum Morifolium, *J. Drug Deliv. Ther.* 10 (2020) 7–13. <https://doi.org/10.22270/jddt.v10i2-s.4015>.
- [11] Bruneton Jean, *Pharmacognosie (5<sup>e</sup> Éd.) Phytochimie - Plantes Médicinales, (5<sup>e</sup> Éd.)*, Lavoiser, 2016.

- [12] Ž. Tarasevičienė, M. Vitkauskaitė, A. Paulauskienė, J. Černiauskienė, Wild Stinging Nettle (*Urtica Dioica* L.) Leaves And Roots Chemical Composition And Phenols Extraction, *Plants*. 12 (2023) 309. <https://doi.org/10.3390/Plants12020309>.
- [13] E.C. Et M.R.C. Rafael F., *Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes Médicinales*". *Phytochemistry*, Vol.66 (12), 2005.
- [14] H.R. And G.M. Ongilagha J., Bala A., Leaf Flavonoids Of The Cruciferous Species, *Camelina Sativa*, *Crambe* Spp., *Thlaspi Arvense* And Several Other Genera Of The Family Brassicaceae, *J. Biochem. Syst. Ecol.* 31(11) (2003) 1309–1332.
- [15] F.N. And P.C. Fréchar A., Novel Indole-Type Glucosinolates From Woad (*Isatis Tinctoria* L.)" *Tetrahedron Letters*, 2001.
- [16] Katyar S. And S. Shulka Y., Kalra N., Chemopreventive Effect Of Indole-3-Carbinol On Induction Of Preneoplastic Altere Hepatic Focie, In: *Nutr. Cancer*, 2004: Pp. 214–220.
- [17] J.P. And R.N. Dungey G., Glucosinolates In The Pollen Of Rapeseed And Indian Mustard, In: *Phytochemistry*, 1988: Pp. 815–817.
- [18] B.N. And C. A., Phytochemical Investigation Of The Bioactive Extract From *Launaea Arborescens*, *Pakistan J. Biol. Sci.* 9 (15) (2006) 2930–2932.
- [19] Abdelhaï Sijelmassi, *Les Plantes Medicinales Du Maroc*, 2003.
- [20] D.E.B. Nicholas J. Walton, *Chemicals From Plants : Perspectives On Plant Secondary Products*, 1999.
- [21] J. Mann, *Natural Products: Their Chemistry And Biological Significance*, J. Mann, 1994.
- [22] A.N. Panche, A.D. Diwan, S.R. Chandra, Flavonoids: An Overview, *J. Nutr. Sci.* 5 (2016) E47. <https://doi.org/10.1017/Jns.2016.41>.
- [23] G.R. Waller, E.K. Nowacki, *Alkaloid Biology And Metabolism In Plants*, Springer Us, Boston, Ma, 1978. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-0772-3>.
- [24] S. Karakaya, M. Koca, S.V. Yılmaz, K. Yıldırım, N.M. Pınar, B. Demirci, M. Brestic, O. Sytar, Molecular Docking Studies Of Coumarins Isolated From Extracts And Essential Oils Of *Zosima Absinthifolia* Link As Potential Inhibitors For Alzheimer's Disease, *Molecules*. 24 (2019) 722. <https://doi.org/10.3390/Molecules24040722>.
- [25] D. Cox-Georgian, N. Ramadoss, C. Dona, C. Basu, Therapeutic And Medicinal Uses Of Terpenes, In: *Med. Plants*, Springer International Publishing, Cham, 2019: Pp. 333–359. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-31269-5\\_15](https://doi.org/10.1007/978-3-030-31269-5_15).
- [26] N.S. Dosoky, W.N. Setzer, Chemical Composition And Biological Activities Of Essential Oils Of *Curcuma* Species, *Nutrients*. 10 (2018) 1196. <https://doi.org/10.3390/Nu10091196>.

- [27] S.-L. Chen, H. Yu, H.-M. Luo, Q. Wu, C.-F. Li, A. Steinmetz, Conservation And Sustainable Use Of Medicinal Plants: Problems, Progress, And Prospects, *Chin. Med.* 11 (2016) 37. <https://doi.org/10.1186/S13020-016-0108-7>.
- [28] B. Petrovska, Historical Review Of Medicinal Plants' Usage, *Pharmacogn. Rev.* 6 (2012) 1. <https://doi.org/10.4103/0973-7847.95849>.
- [29] J.W. Lampe, Health Effects Of Vegetables And Fruit: Assessing Mechanisms Of Action In Human Experimental Studies, 1999. <https://doi.org/10.1093/Ajcn/70.3.475s>.
- [30] P. Pant, S. Pandey, S. Dall'acqua, The Influence Of Environmental Conditions On Secondary Metabolites In Medicinal Plants: A Literature Review, *Chem. Biodivers.* 18 (2021). <https://doi.org/10.1002/Cbdv.202100345>.
- [31] F. Shahidi, Y. Zhong, Measurement Of Antioxidant Activity, *J. Funct. Foods.* 18 (2015) 757–781. <https://doi.org/10.1016/J.Jff.2015.01.047>.
- [32] O. Taofiq, A. Martins, M.F. Barreiro, I.C.F.R. Ferreira, Anti-Inflammatory Potential Of Mushroom Extracts And Isolated Metabolites, *Trends Food Sci. Technol.* 50 (2016) 193–210. <https://doi.org/10.1016/J.Tifs.2016.02.005>.
- [33] Christophe Sifer, Christophe Poncelet, *Physiologie, Pathologie Et Thérapie De La Reproduction Chez L'humain* Title, 2011.
- [34] Jacques Médart, Jean Christophe, Manuel *Pratique De Nutrition: L'alimentation Préventive Et Curative*, In: 2009: P. 49.
- [35] X.L. Noel Cano, Didier Barnoud, Stéphane M. Schneider, Marie-Paule Vasson, Michel Hasselmann, *Traité De Nutrition Artificielle De L'adulte*, 2006.
- [36] P. Ahmad, C.A. Jaleel, M.A. Salem, G. Nabi, S. Sharma, Roles Of Enzymatic And Nonenzymatic Antioxidants In Plants During Abiotic Stress, *Crit. Rev. Biotechnol.* 30 (2010) 161–175. <https://doi.org/10.3109/07388550903524243>.
- [37] C.Y. Lee, A. Sharma, J.E. Cheong, J.L. Nelson, Synthesis And Antioxidant Properties Of Dendritic Polyphenols, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 19 (2009) 6326–6330. <https://doi.org/10.1016/J.Bmcl.2009.09.088>.
- [38] Werner J. Bauer, Raphaël Badoud, Jürg Löliger, Alain Etournaud, *Science Et Technologie Des Aliments*, 2010.
- [39] M.C. Foti, Antioxidant Properties Of Phenols, *J. Pharm. Pharmacol.* 59 (2010) 1673–1685. <https://doi.org/10.1211/Jpp.59.12.0010>.
- [40] G. Cao, H.M. Alessio, R.G. Cutler, Oxygen-Radical Absorbance Capacity Assay For Antioxidants, *Free Radic. Biol. Med.* 14 (1993) 303–311. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(93\)90027-R](https://doi.org/10.1016/0891-5849(93)90027-R).
- [41] D.D.M. Wayner, G.W. Burton, K.U. Ingold, S. Locke, Quantitative Measurement Of The Total, Peroxyl Radical-Trapping Antioxidant Capability Of Human Blood Plasma

- By Controlled Peroxidation, *Febs Lett.* 187 (1985) 33–37.  
[https://doi.org/10.1016/0014-5793\(85\)81208-4](https://doi.org/10.1016/0014-5793(85)81208-4).
- [42] M. Jefferson, A Crude Future? Covid-19s Challenges For Oil Demand, Supply And Prices, *Energy Res. Soc. Sci.* 68 (2020) 101669.  
<https://doi.org/10.1016/j.erss.2020.101669>.
- [43] W. Brand-Williams, M.E. Cuvelier, C. Berset, Use Of A Free Radical Method To Evaluate Antioxidant Activity, *Lwt - Food Sci. Technol.* 28 (1995) 25–30.  
[https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5).
- [44] N. Salah, N.J. Miller, G. Paganga, L. Tijburg, G.P. Bolwell, C. Riceevans, Polyphenolic Flavanols As Scavengers Of Aqueous Phase Radicals And As Chain-Breaking Antioxidants, *Arch. Biochem. Biophys.* 322 (1995) 339–346.  
<https://doi.org/10.1006/abbi.1995.1473>.
- [45] J.-L.V. C.Nauciel, *Bactériologie Médicale*, 2005.
- [46] T. Ishige, K. Honda, S. Shimizu, Whole Organism Biocatalysis, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 9 (2005) 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2005.02.001>.
- [47] D. Male, *Immunologie*. 4e Edition. Bruxelles : De Boeck Et Larcier, 2005.
- [48] F.B. Bernard Weill, *Immunopathologie Et Réactions Inflammatoires*, 2003.
- [49] C.N. Serhan, Peter A. Ward, Derek W. Gilroy, *Fundamentals Of Inflammation*, 2010.
- [50] M.N. Yougbaré-Ziébro, N. Ouédraogo, M. Lompo, H. Bationo, B. Yaro, C. Gnoula, W.R. Sawadogo, I.P. Guissou, Activités Anti-Inflammatoire, Analgésique Et Antioxydante De L'extrait Aqueux Des Tiges Feuillées De Saba Senegalensis Pichon (Apocynaceae), *Phytothérapie*. 14 (2016) 213–219. <https://doi.org/10.1007/S10298-015-0992-5>.
- [51] R. Medzhitov, Origin And Physiological Roles Of Inflammation, *Nature*. 454 (2008) 428–435. <https://doi.org/10.1038/Nature07201>.
- [52] A. Ait Haj Said, I. Sbai El Otmani, S. Derfoufi, A. Benmoussa, Mise En Valeur Du Potentiel Nutritionnel Et Thérapeutique De L'ortie Dioïque (*Urtica Dioïca L.*), *Hegel*. N° 3 (2016) 280–292. <https://doi.org/10.3917/Heg.063.0280>.
- [53] H. Wagner, F. Willer, B. Kreher, Biologisch Aktive Verbindungen Aus Dem Wasserextrakt Von *Urtica Dioïca*, *Planta Med.* 55 (1989) 452–454.  
<https://doi.org/10.1055/S-2006-962062>.
- [54] Reader's Digest, *Les Plantes Médicinales*. 2ème Edition, 2008.
- [55] K. Ghedira, P. Goetz, R. Le Jeune, *Urtica Dioïca L.*, *Urtica Urens Et/Ou Hybrides* (*Urticaceae*), *Phytothérapie*. 7 (2009) 279–285. <https://doi.org/10.1007/S10298-009-0408-5>.
- [56] R. Dhoubi, H. Affes, M. Ben Salem, S. Hammami, Z. Sahnoun, K.M. Zeghal, K.

- Ksouda, Screening Of Pharmacological Uses Of *Urtica Dioica* And Others Benefits, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 150 (2020) 67–77.  
<https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2019.05.008>.
- [57] S. Đurović, B. Pavlić, S. Šorgić, S. Popov, S. Savić, M. Petronijević, M. Radojković, A. Cvetanović, Z. Zeković, Chemical Composition Of Stinging Nettle Leaves Obtained By Different Analytical Approaches, *J. Funct. Foods.* 32 (2017) 18–26.  
<https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.02.019>.
- [58] D. Orčić, M. Francišković, K. Bekvalac, E. Svirčev, I. Beara, M. Lesjak, N. Mimica-Dukić, Quantitative Determination Of Plant Phenolics In *Urtica Dioica* Extracts By High-Performance Liquid Chromatography Coupled With Tandem Mass Spectrometric Detection, *Food Chem.* 143 (2014) 48–53.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.097>.
- [59] François Couplan, *Guide Nutritionnel Des Plantes Sauvages Et Cultivées*, 2013.
- [60] D. Rombi, R. Max, *120 Plantes Médicinales Composition, Mode D'action Et Intérêt Thérapeutique*, 2006.
- [61] Yves Tissier, *Les Vertus De L'ortie*, 2011.
- [62] J.L. Guil-Guerrero, M.M. Reboloso-Fuentes, M.E.T. Isasa, Fatty Acids And Carotenoids From Stinging Nettle (*Urtica Dioica* L.), *J. Food Compos. Anal.* 16 (2003) 111–119. [https://doi.org/10.1016/S0889-1575\(02\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0889-1575(02)00172-2).
- [63] A. Toldy, K. Stadler, M. Sasvári, J. Jakus, K.J. Jung, H.Y. Chung, I. Berkes, C. Nyakas, Z. Radák, The Effect Of Exercise And Nettle Supplementation On Oxidative Stress Markers In The Rat Brain, *Brain Res. Bull.* 65 (2005) 487–493.  
<https://doi.org/10.1016/j.brainresbull.2005.02.028>.
- [64] H.P. Devkota, K.R. Paudel, S. Khanal, A. Baral, N. Panth, A. Adhikari-Devkota, N.K. Jha, N. Das, S.K. Singh, D.K. Chellappan, K. Dua, P.M. Hansbro, Stinging Nettle (*Urtica Dioica* L.): Nutritional Composition, Bioactive Compounds, And Food Functional Properties, *Molecules.* 27 (2022) 5219.  
<https://doi.org/10.3390/Molecules27165219>.
- [65] M.W. Robert Anton, *Plantes Thérapeutiques Tradition, Pratique Officinale, Science Et Thérapeutique*, 2003.
- [66] I. Langmuir, The Adsorption Of Gases On Plane Surfaces Of Glass, Mica And Platinum., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.  
<https://doi.org/10.1021/Ja02242a004>.
- [67] K. Kumar, S. Sivanesan, Pseudo Second Order Kinetics And Pseudo Isotherms For Malachite Green Onto Activated Carbon: Comparison Of Linear And Non-Linear Regression Methods, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 721–726.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.003>.
- [68] Adsorption, In: *Iupac Compend. Chem. Terminol.*, International Union Of Pure And

Applied Chemistry (Iupac), Research Triangle Park, Nc, 2014.  
<https://doi.org/10.1351/goldbook.A00155>.

- [69] K.S. Jean Rouquerol, Françoise Rouquerol, Philip Llewellyn, Guillaume Maurin, Adsorption By Powders And Porous Solids Principles, Methodology And Applications, 2014.
- [70] A.W. Adamson, Alice P. Gast, Physical Chemistry Of Surfaces, 1967.
- [71] Aksas Hamouche, Etude Cinétique Et Thermodynamique De L'adsorption Des Métaux Lourds Par L'utilisation Des Adsorbants Naturels, 2013.
- [72] M.L. Sekirifa, Etude Des Propriétés Adsorbantes Des Charbons Activés Issus Des Noyaux De Dattes. Application Au Traitement D'effluent Aqueux, Thèse De Doctorat, Annaba, 2012.
- [73] Toufik Chouchane, Synthèse, Caractérisation Et Application De Matériaux Catalytiques Thèse De Doctorat, 2009.
- [74] I. Bouaziz Karime, Traitement De Solutions Organiques Diluées Par Couplage Adsorptionoxydation Electrochimique, Thèse De Doctorat, Toulouse, 2014.
- [75] P.B. Balbuena, C. Lastoskie, K.E. Gubbins, N. Quirke, Theoretical Interpretation And Classification Of Adsorption Isotherms For Simple Fluids, In: 1993: Pp. 27–34.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63494-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63494-1).
- [76] C.H. Giles, A.P. D'silva, I.A. Easton, A General Treatment And Classification Of The Solute Adsorption Isotherm Part. II. Experimental Interpretation, J. Colloid Interface Sci. 47 (1974) 766–778. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90253-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90253-7).
- [77] J-M. Vanson, Interdépendance Entre Géométrie, Adsorption Et Transport Dans Les Matériaux A Porosité Hiérarchique, Thèse De Doctorat, Paris, 2006.
- [78] É.C. Lima, M.A. Adebayo, F.M. Machado, Kinetic And Equilibrium Models Of Adsorption, In: 2015: Pp. 33–69. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_3).
- [79] T.S. Khayyun, A.H. Mseer, Comparison Of The Experimental Results With The Langmuir And Freundlich Models For Copper Removal On Limestone Adsorbent, Appl. Water Sci. 9 (2019) 170. <https://doi.org/10.1007/S13201-019-1061-2>.
- [80] A. Ouakouak, Elimination Du Cuivre, Des Nitrates Et Des Phosphates Des Eaux Par Adsorption Sur Différents Matériaux, Thèse De Doctorat, Biskra, 2017.
- [81] J. Wang, X. Guo, Adsorption Kinetic Models: Physical Meanings, Applications, And Solving Methods, J. Hazard. Mater. 390 (2020) 122156.  
<https://doi.org/10.1016/J.Jhazmat.2020.122156>.
- [82] O. Joseph, Etude Du Potentiel D'utilisation De Résidus Agricoles Haïtiens Pour Le Traitement Par Biosorption D'effluents Pollués. École Doctorale Chimie De Lyon, 2009.

- [83] Y.. Ho, G. Mckay, Pseudo-Second Order Model For Sorption Processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [84] I.S. Mclintock, The Elovich Equation In Chemisorption Kinetics, *Nature.* 216 (1967) 1204–1205. <https://doi.org/10.1038/2161204a0>.
- [85] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, R.-S. Juang, Initial Behavior Of Intraparticle Diffusion Model Used In The Description Of Adsorption Kinetics, *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.Cej.2009.04.042>.
- [86] E.C. Lima, A.A. Gomes, H.N. Tran, Comparison Of The Nonlinear And Linear Forms Of The Van't Hoff Equation For Calculation Of Adsorption Thermodynamic Parameters ( $\Delta S^\circ$  And  $\Delta H^\circ$ ), *J. Mol. Liq.* 311 (2020) 113315. <https://doi.org/10.1016/J.Molliq.2020.113315>.
- [87] Frank L. Slejko, *Adsorption Technology: A Step-By-Step Approach To Process Evaluation And Application*, 1985.
- [88] Y. Bentahar, *Caractérisation Physico-Chimique Des Argiles Marocaines: Application A L'adsorption De L'arsenic Et Des Colorants Cationiques En Solution Aqueuse*, Thèse De Doctorat, Tetouan, 2016.
- [89] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., Activated Carbons And Low Cost Adsorbents For Remediation Of Tri- And Hexavalent Chromium From Water, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 762–811. <https://doi.org/10.1016/J.Jhazmat.2006.06.060>.
- [90] Philip A. Schweitzer, *Handbook Of Separation Techniques For Chemical Engineers*, Mcgraw Hil, 1996.
- [91] I. Sh, *Formation Professionnalisante Ingénieurs Procédés En Raffinage Et Pétrochimie*, In: 2015.
- [92] N. Barka, *L'élimination Des Colorants De Synthèse Par Adsorption Sur Un Phosphate Naturel Et Par Dégradation Photocatalytique Sur Tio2 Supporté*, Thèse De Doctorat Agadir, 2008.
- [93] A. Ayla, A. Çavuş, Y. Bulut, Z. Baysal, Ç. Aytekin, Removal Of Methylene Blue From Aqueous Solutions Onto Bacillus Subtilis: Determination Of Kinetic And Equilibrium Parameters, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 7596–7603. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.791780>.
- [94] Feddal Imène, *Contribution A L'élimination D'un Polluant Organique, En Milieu Hydrique : Bleu De Methylene (Bm), Sur Des Matériaux Argileux Modifiés*. These De Doctorat, 2016.
- [95] Z. Guivarch E, *Traitements De Polluants Organiques En Milieu Aqueux Par Le Procédé Electrochimique D'oxydation Avancée « Electro-Fenton »*. Application A La Minéralisation Des Colorants Synthétiques. Thèse De Doctorat, 2004.
- [96] L.J. L. Zhenwang, C.Zhenlu, 15th World Conference On Non-Destructive Testing, In:

2000: Pp. 15–21.

- [97] J.P.S. R. Perrin, *Chimie Industrielle*, Tome 2. Edition Masson Paris, 1995.
- [98] A.K. C. Bauer, P. Jacques, Photooxidation Of An Azo Dye Induced By Visible Light Incident On The Surface Of Tio<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 140 (2001) 87–92.
- [99] Ouldoumouma Aoumria, *Etude De La Bisorption De Certains Colorants Basiques*. Thèse De Doctorat, 2013.
- [100] S. Attouti, *Activation De Deux Algues Méditerranéennes Par Diverses Méthodes Pour L'élimination De Colorants*. Thèse De Doctorat, 2013.
- [101] H. Lounici, *Nouveau Procédé De Défluoruration Des Eaux Potables: L'électrocoagulation Et L'électrosorption, Application Aux Eaux De Sahara Septentrional Algérien*, Thèse De Doctorat, 2002.
- [102] V. Katheresan, J. Kandedo, S.Y. Lau, Efficiency Of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 4676–4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.
- [103] R.W. Revie, *Corrosion And Corrosion Control: An Introduction To Corrosion Science And Engineering*, 2008.
- [104] Kherraf Sihem, *Etude Du Comportement A La Corrosion D'un Alliage De Nickel Dans Un Milieu Chloruré : Effet De Quelques Inhibiteurs Organiques*, 2017.
- [105] D. Kesavan, Mayakrishnan Gopiraman, Nagarajan Sulochana, Green Inhibitors For Corrosion Of Metals: A Review, *Chem. Sci. Rev. Lett.* (2012).
- [106] A. Miralrio, A. Espinoza Vázquez, Plant Extracts As Green Corrosion Inhibitors For Different Metal Surfaces And Corrosive Media: A Review, *Processes*. 8 (2020) 942. <https://doi.org/10.3390/pr8080942>.
- [107] A.O. Alao, A.P. Popoola, M.O. Dada, O. Sanni, Utilization Of Green Inhibitors As A Sustainable Corrosion Control Method For Steel In Petrochemical Industries: A Review, *Front. Energy Res.* 10 (2023). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.1063315>.