

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ « DR. MOULAY TAHAR » DE SAÏDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire De Fin D'étude En Vue D'obtention Du Diplôme

De master

Spécialité : Chimie

Option : Matériaux organique

Thème

Etude de l'activité antioxydante, et des tests phytochimiques de la plante Schinus-Molle: application à l'inhibition de corrosion d'un l'acier au carbone dans Hcl 1M

Présenté par :

M^{elle} Akkou Nor El Houda

Soutenu le 15/06/2015

Devant le jury composé de :

M^r A.GUENDOZI	Président	Maitre assistant "A"	à UV de Saida.
M^r T.KEBIR	Examineur	Maitre de Conférences "B"	à UV de Saida
M^r H.OUICI	Examineur	Maitre de Conférences "B"	à UV de Saida.
M^r N.Ghali	Encadreur	Maitre de Conférences "B"	à UV de Saida.

Année Universitaire 2014/ 2015

REMERCIEMENTS

*Je remercie **DIEU** tout puissant de m'avoir donné santé, courage et patience tout au long de mes études.*

En suite je remercie chaleureusement nos très chers parents qui nous ont tout donné pour qu'on puisse arriver à ce niveau.

*Je remercie Mr. N. **GHALI** pour avoir accepté de mon encadré de nous diriger, qu'il trouve ici l'expression de nos profondes gratitude.*

*Je remercie Mr. A. **GUENDOZI** pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*J'exprime mes vifs remerciements à Mr. **H.B.OUISI** et Mr. **T.KEBIR** qui ont bien voulu examiner ce travail.*

Mes plus vifs remerciements à tous mes amis et mes collages de la promotion.

Je remercie également, toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DÉDICACE

*Ce mémoire est dédié à mes très chers parents
(Fatima, Djamel)*

*Mes sœurs (Ahlam, et katkouta Halima Hiba
Ghofrane)*

Mes frères (Kamal, Ahmed Achraf)

A tout ma famille (Akkou, Figuigui)

A ma grand-mère (Tebboun khiera)

*A mes amis et collègues (F.Zahra, Widad, Aicha,
Souad, Nassima, Chafika, Ismahan, Zineb et Hanan*

Afia, Fafa, Souhila, Fathia, Khadidja, Mariam)

A toute la promotion de master 2015

A tous ceux qu'ont crus en mes succès

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique : Corrosion et protection	
I.1 Introduction.....	4
I.2 Définition	5
I.3. Différents types de corrosion	6
I.3.1 Corrosion chimique	6
I.3.2. Corrosion électrochimique	6
I.3.3. Corrosion bactérienne.....	6
I.4. Origine et classification des différents types de corrosion.....	7
I.4.1. Corrosion uniforme.....	7
I.4.2. Corrosion localisée.....	7
I.4.2.1. Corrosion intergranulaire.....	8
I.4.2.2. Corrosion caverneuse.....	8
I.4.2.3. Corrosion galvanique.....	8
I.4.2.4. Corrosion par piqûres.....	8
I.4.2.5. Corrosion sous contrainte.....	8
I.5. Les facteurs de la corrosion.....	8
I.5.1. Facteurs définissant le mode d'attaque (facteurs liés au milieu).....	8
I.5.2. Facteurs liés au métal.....	9
I.5.3. Facteurs dépendants du temps.....	9
I.5.4. Autre facteurs.....	9
I.5.4.1. Effet de la température.....	9
I.5.4.2. Effet de l'acidité.....	9
I.6. Importance économique de la corrosion.....	9
I.7. Réaction de corrosion.....	10
I.8. Corrosion du fer.....	11
I.8.1. Corrosion du fer en milieu aqueux.....	11
I.8.2. Corrosion dans des milieux acides.....	12
I.8.2.1. En milieu aéré acide.....	12
I.8.2.2. En milieu non aéré acide.....	12

I.9. Diagramme de Pourbaix du fer.....	12
I.10. Inhibiteur de corrosion.....	14
I.10.1. Historique.....	14
I.10.2. Définition.....	14
I.10.3. Conditions d'utilisation.....	15
I.10.3.1. Fonctions essentielles.....	15
I.10.4. Propriétés.....	16
I.10.5. Utilisation industrielles courants.....	16
I.10.6. Classement des inhibiteurs.....	16
I.10.6.1. Par domaine d'application.....	17
I.10.6.1.1. Inhibiteurs organiques.....	17
I.10.6.1.2. Inhibiteurs minéraux (inorganiques).....	18
I.10.6.2. Par réaction partielle.....	18
I.10.6.2.1. Inhibiteurs anodiques.....	18
I.10.6.2.2. Inhibiteurs cathodiques.....	18
I.10.6.2.3. Inhibiteurs mixtes.....	18
I.10.6.3. Par mécanisme réactionnel.....	19
I.10.6.3.1. Mécanismes d'action électrochimique.....	19
I.10.6.3.2. Mécanismes d'action interrassiale.....	19
I.10.6.3.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	19
I.11. Méthode d'études des inhibiteurs de corrosion.....	20
I.11.1. Gravimétrie.....	20
I.12. Référence.....	21

Chapitre II: étude bibliographique sur la plante de Schinus-Molle

II.1. Présentation de la plante étudiée : <i>Schinus - Molle (S M)</i>	24
II.1.2. Définition.....	24
II.1.3. Classification et description botanique du Schinus molle.....	25
II.1.3.1. Classification taxonomique.....	25
II.1.3.2. Description des espèces.....	25
II.1.4 Toxicité de Schinus Molle.....	25
II.2. Huiles essentielles.....	26

II.2.1. Définition	26
II.2.2. Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles.....	27
II.2.2.1. Propriétés physiques.....	27
II.2.2.2. Composition chimique	27
II.2.2.2.1. Terpénoïdes.....	28
II.2.2.2.1.a Les différences classent des terpénoïdes.....	28
II.2.2.2.2. Phenylpropanoïdes.....	28
II.2.2.2.3. Tanins.....	28
II.2.2.2.3.1. Propriétés biologiques des tanins	29
II.2.2.2.4. Composés Azotés	29
II.2.2.2.4.1. Alcaloïdes.....	29
II.2.2.2.5. Glycoside.....	30
II.3. Antioxydants	30
II.3.1. Définition.....	30
II.3.2. Antioxydants naturels.....	30
II.3.3. Différents types d'antioxydants.....	30
II.3.3.1. Antioxydants de type I.....	30
II.3.3.2. Antioxydants de type II.....	31
II.3.3.3. Antioxydants de type III.....	31
II.3.4. Méthodes d'évaluation de l'activité anti-oxydante.....	31
II.3.4.1. Méthode TEAC (Trolox Equivalent Antioxydant Capacity).....	31
II.3.4.2. Test DPPH (1, 1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl).....	31
II.3.4.3. Test de Crocine.....	32
II.4. Mode d'extraction	32
II.4.1. Hydro-distillation.....	32
II.4.2. Extraction par fluide supercritique (SFE).....	33
II.4.3. Distillation par entraînement à vapeur d'eau.....	34
II.5 Références	35

Chapitre III: Matériel, méthode et résultats expérimentaux

III.1. Matériel et méthodes.....	38
III.1.1. Matériel végétale.....	38

III.1.2.Extraction des huiles essentielles.....	38
III.2. Identification chimique des extraits par la méthode phytochimique.....	40
III.2.1. Criblage phytochimique.....	40
III.2.2. Mode de préparation des extraits.....	41
III.2.2.1. Infusion.....	41
III.2.3. Synthèses de la phytochimie qualitative.....	41
III.2.3.1. Tanins.....	41
III.2.3.2. Saponosides.....	42
III.2.3.3. Glucosides.....	43
III.2.3.4. alcaloïdes.....	43
III.2.3.5. flavonoïdes.....	44
III.3. Activité antioxydante	45
III.3.1.Estimation du pouvoir antioxydant par la méthode par la DPPH.....	45
III.3.1.1.Préparation de la solution DPPH.....	45
III.3.1.2.Préparation de blanc.....	45
III.3.1.3.Préparation des extraits.....	45
III.4. Utilisation de l'huile essentielle pour améliorer les propriétés anticorrosives de l'acier..	48
III.4.1. Matériau utilise.....	48
III.4.2. Préparation des solutions.....	48
III.4.3. Mesure de Perte de masse.....	48
III.4.4. Dispositif expérimental de corrosion.....	49
III.4.5. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier.....	49
III.4.6. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier	50
III.4.7. Isotherme d'adsorption.....	51
III.4.7.1.Mécanismes de dissolution de l'acier en milieu HCl contient huile essentielle de la plante (SM)	53
III.4.8. Effet de la température.....	54
III.4.9. Loi d'Arrhenius.....	54
III.4.10. L'enthalpie et l'entropie d'adsorption.....	57
III.5. Référence.....	59
Conclusion générale.....	61

II.2.2.a Historique.....	4
II.2.2.b Synthèse de la quinoléine et ses dérivés.....	5
II.2.2.b.1 Synthèse de Skraup.....	5
II.2.2.b.2 Synthèse de Combes.....	6
II.2.2.b.3 Synthèse de Friedlander.....	6
II.2.2.b.4 Synthèse de Doebner et Von-Miler.....	7
II.2.2.b.5 Synthèse de Bayer	7
II.2.2.b.6 Synthèse de Conrad-Limpach et Knorr.....	8
II.2.2.b.7 Synthèse de P.Friedlander et coll.....	8

II.2.2.b.8 Synthèse de R.J.Olsen	8
II.2.2.b.9 Synthèse de Seshardi.....	9
II.2.2.b.10 Synthèse de Meth et Coll.....	9
II.2.2.b.11 Synthèse de Meth, Cohn et Stya Paul.....	9
II.2.2.b.12 Synthèse de P.Stya.....	10
II.2.2.b.13 Synthèse de F.Fadel.....	10
II.2.2.c Réaction d'oxydation et de réduction de la quinoléine.....	11
II.2.2.c.a. Réaction d'oxydation.....	11
II.2.2.c.b. Réaction de réduction de la quinoléine.....	12
II.2.2.d. Domaines d'utilisation de la quinoléine.....	12
Conclusion.....	13
Référence.....	14

Chapitre II : synthèse de quinoléine résultats et discussions

I-Introduction.....	16
II-Partie expérimentale.....	16
II-1-Produit utilisés.....	16
II-2-Mode opératoire.....	17
II-2-1-Manipulation.....	17
II-2-1-1-Chauffage à reflux.....	17
II-2-1-2-Entrainement à la vapeur.....	18

II-2-1-3-Extraction par le solvant.....	19
II-3-Mécanisme de réactionnel.....	20
II-4-Propriétés physico-chimique de la quinoléine.....	21
III-Résultat et discussion.....	21
III-1-Résultat.....	21
III-1-1-Calcul du rendement pour 3% de NaOH et 25% de NaNO ₃	21
III-2-Discussion.....	22
Conclusion.....	23
Référence.....	24

Chapitre III : Caractérisation de la quinoléine synthétisée et l'huile essentielle extraite

I-Introduction.....	25
II-Description de l'arbre de l'eucalyptus.....	25
II-1-Les feuilles.....	25
II-2-Fruits.....	26
II-3-Les fleurs.....	26
III-Les huiles essentielles.....	26
III-1-Définition.....	26
III-2-Composition chimique des huiles essentielles.....	27
III-3-Etats naturel et localisation des huiles.....	27
III-4-Constituants des huiles essentielles.....	28

III-5-Le mode d'extraction.....	29
III-5-1-Hydrodistillation.....	29
IV-Mode opératoire.....	30
V- <i>Caractérisations et Interprétation</i>	31
V-1. <i>Spectrométrie Infra Rouge IR</i>	31
V-2. <i>Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire RMN</i>	31
V-3. <i>Interprétation des spectres</i>	31
V-3.1. Spectroscopie IR.....	31
V-3.1.a. Expérience I.....	31
V-3.1.b. Expérience II.....	32
V-3.2. <i>Spectroscopie RMN</i>	33
V-3.2.1RMN ¹ H	33
V-3.2.2 RMN ¹³ C	34
VI. <i>Interprétation du spectre IR de l'huile essentielle extraite</i>	36
VII. <i>Etude comparative entre les spectres IR de la quinoléine synthétisée et l'huile essentielle extraite</i>	37
Conclusion.....	37
Référence.....	39
Conclusion générale.....	40

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : schéma du phénomène de corrosion.....	5
Figure I.2 : Corrosion uniforme (a) et localisée (b) d'un métal.....	7
Figure I.3 : diagramme de Pourbaix du fer.....	13
Figure I.4 : classement des inhibiteurs de corrosion.....	17
Figure I.5 : formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimique, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	19

Chapitre II

Figure II.1 : plante de Schinus Molle (SM).....	24
Figure II.2 : montage d'hydro-distillation.....	31
Figure II.3 : entrainement à la vapeur d'eau.....	34

Chapitre III

Figure III.1 : plante de Schinus molle (SM) (faux poivrier).....	38
Figure III.2 : Montage utilisé pour l'extraction d'huile essentielle de faux- poivrier par la méthode d'hydro-distillation.....	39
Figure III.3: Huile essentielle de Schinus Molle (SM).....	39
Figure III.4 : Plante de Schinus Molle broyée et séchée.....	41
Figure III.5 : Mise en évidence de tanins.....	42
Figure III.6 : Mise en évidence des saponosides.....	42
Figure III.7 : Mise en évidence des glucosides.....	43
Figure III.8 : Mise en évidence des alcaloïdes.....	44
Figure III.9 : Mise en évidence des flavonoides.....	44

Liste des figures

Figure III.10 : Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des différentes concentrations utilisées (huile de plante, acide ascorbique, acide gallique).....	46
Figure III.11 : Dispositif expérimental de corrosion.....	49
Figure III.12 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile essentielle. Temps d'immersion : 24h. Solution HCl 1M. T = 25 °C	50
Figure III.13 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile essentielle. Temps d'immersion dans HCl 1M : 24 h. T = 25 °C.....	51
Figure III.14 : isotherme d'adsorption de Langmuir (C_{inh}/θ en fonction C_{inh}) de l'huile essentielle de la plante. Temps d'immersion : 24h et T = 25°C.....	52
Figure III.15 : Evolution de la vitesse de la corrosion de HCl (1 M) en fonction de la température après un temps d'immersion de 24 h.....	54
Figure III.16. a : Droites d'Arrhenius de la dissolution du l'acier dans HCl (1 M) à différentes températures en absence d'inhibiteur (huile).....	55
Figure III.16.b : Droites d'Arrhenius de la dissolution du l'acier dans HCl (1 M) à différentes températures en présence d'inhibiteur (huile).	55
Figure III.17.a : Variation de $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de l'huile.....	57
Figure III.17.b : Variation de $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de l'huile.....	58

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau III.1 : Criblage phytochimique de l'extrait de Schinus molle (SM).....	45
Tableau III.2 : Evolution de pourcentage d'inhibition (I%) en fonction de concentration de l'huile de SM, de l'acide ascorbique et de l'acide gallique.....	46
Tableau III.3 : Valeurs IC ₅₀ et des capacités antioxydantes pour les trois extraits (de l'huile, de l'acide ascorbique et de l'acide gallique).....	47
Tableau III.4 : Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique).....	48
Tableau III.5 : Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile essentielle de la plante à différentes concentration. Temps d'immersion dans la solution de HCl 1M est de 24h à T = 25°C.....	49
Tableau III.6 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'huile essentielle. Temps d'immersion dans HCl 1M est fixé à 24 h à T= 25 °C.....	50
Tableau III.7 : Enthalpie et entropie d'activation pour l'acier dans HCl 1 M en absence et en présence d'huile.....	58

Liste des abréviations

Abs :	Absorbance.
DPPH :	2,2-diphényles-1- picrylhydrazyl
UV :	Ultra Violet
μl :	Microlitre
% :	Pourcentage
FeCl_3 :	Chlorure ferrique
g :	gramme
mn :	minute
cm :	centimètre
ml :	Millilitre
h :	Heure
$^{\circ}\text{C}$:	Degré Celsius
CI_{50} :	Concentration Inhibitrice 50
HgCl_2 :	chlorure de mercure
NH_4OH :	Ammoniaque
HCl :	Acide Chlorhydrique
$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$:	l'enthalpie d'adsorption
$\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$:	l'entropie d'adsorption
E_a :	l'énergie d'activation

Introduction
Générale

Introduction

Les acides jouent un rôle particulièrement important dans l'industrie, car ils font partie, depuis des décennies, des produits chimiques de base les plus importants. Les principaux domaines d'application de ces solutions acides sont le décapage, le détartrage et le nettoyage... De plus, elles sont, entre autres, utilisées dans plusieurs procédés industriels. Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique sont les plus fréquemment utilisés. Du fait de l'agressivité des solutions acides, l'attaque des matériaux métalliques est inévitable.

A l'état naturel, les métaux existent sous forme d'oxyde, sulfure, carbonate etc.. Sous l'action de milieux corrosifs, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif. La corrosion est en quelque sorte ce retour. Le phénomène de corrosion est un problème d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux entraînant une destruction des matériaux métalliques. Ce phénomène a pris de nos jours une importance considérable, étant donné l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne.

La corrosion est un problème majeur qui cause un grand préjudice à l'économie mondiale. Au point de vue économique, la corrosion est une source potentielle de gaspillage de matières premières et d'énergie. Ces pertes pouvaient être supérieures en absence de protection contre la corrosion.

Afin d'augmenter la durabilité des métaux, plusieurs techniques de protection appropriées contre la corrosion ont été employées (application de revêtement, protection électrochimique et utilisation des inhibiteurs...)

L'utilisation des inhibiteurs est l'une des méthodes les plus pratiques pour la protection contre la corrosion en particulier dans des solutions acides pour empêcher la dissolution métallique indésirable et la consommation d'acide surtout lors du traitement des métaux par immersion dans des bains acides.

Différents composés synthétiques organiques et inorganiques ont été utilisés comme inhibiteurs pour protéger les métaux de la corrosion. Cependant, ils sont coûteux et présentent des effets dangereux. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'utilisation d'inhibiteurs dits inhibiteurs verts. La nature non-toxique et biodégradable des produits naturels a conduit à leur utilisation en tant qu'inhibiteurs écologiques

Introduction

Des extraits de plantes obtenus par des procédures simples et à faible coût sont considérés comme une source incroyablement riche de composés chimiques naturellement synthétisés et qui sont biodégradables dans la nature.

L'inhibiteur testé dans notre étude, est à base des huiles essentielles de *Schinus Molle*. Ce manuscrit est divisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre de ce travail, nous présentons une étude bibliographique sur le phénomène de la corrosion, où nous exposerons de manière utile, les notions de base de la corrosion, l'utilisation des inhibiteurs ainsi que la technique principale employée pour l'évaluation de l'efficacité de l'inhibition de corrosion (perte de masse).

Dans le deuxième chapitre nous exposons la généralité sur les huiles essentielles et les modes d'extractions des deux extraits qui nous étudient et leurs compositions chimiques.

Le troisième chapitre comporte deux parties essentielles. Dans la première partie, consiste à réaliser un criblage des principales familles chimiques présentes dans la plante de *Schinus Molle*, et à réaliser les tests biologiques préliminaires sur les extraits bruts. Ces extraits naturels contiennent, en effet, de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins, ...), aisément disponibles, renouvelables et pouvant offrir des propriétés inhibitrices de la corrosion et étudier l'activité anti-oxydante de la plante.

La deuxième partie est consacrée à l'optimisation de la concentration ajoutée de l'huile essentielle de *Schinus Molle* dans la solution de HCl 1M à temps d'immersion maintenu constant (24 h) et l'effet de la température du milieu (25 ; 30 ; 40 et 50 °C) pour une concentration optimale de huile de la plante.

Chapitre I:

I.1. Introduction

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

Selon le point de vue de l'ingénieur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant. La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes: uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique ou bactérienne.

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'ajoutent de nombreuses contraintes. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

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

souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant, des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

I.2. Définition [1] :

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue.

L'étude de la corrosion et la protection des matériaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées.

Parfois, selon l'utilisation, la corrosion est un phénomène souhaité. Elle réduit à leur état naturel un grand nombre de métaux et alliages abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font appel aussi à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique ; le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet par dissolution (corrosion) du métal d'obtenir une surface lisse et brillante; l'absorption de l'hydrogène par l'acier est aussi considérée comme une réaction de corrosion. C'est pourquoi, la corrosion est définie généralement comme une réaction interraticale irréversible d'un matériau avec son environnement comme suit dans la figure I.1

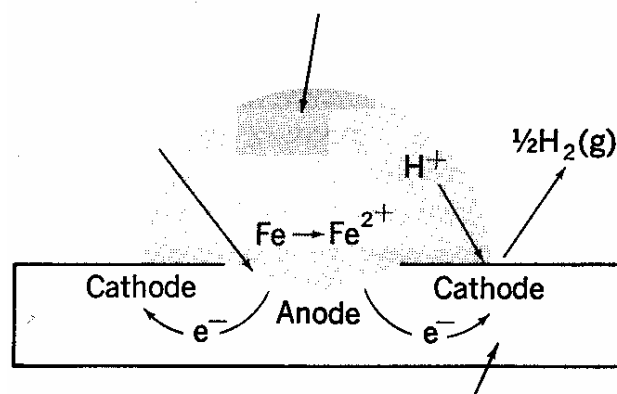


Figure I.1 : schéma du phénomène de corrosion [1]

I.3. Différents types de corrosion:

En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

I.3.1. Corrosion chimique [2] :

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal), et une phase liquide ou gazeuse.



Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl_4) peut être considérée comme une corrosion chimique.

Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement.

Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides.

I.3.2. Corrosion électrochimique [2] :

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxyde. Elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). Elle nécessite la présence d'un réducteur; H_2O , H_2 ... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire.

Dans la corrosion électrochimique la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables. Elles se produisent simultanément. La corrosion électrochimique peut être : 1) Corrosion uniforme ; 2) Corrosion localisée ; 3) Corrosion par piqûres ; 4) Corrosion par cavernes ; 5) Corrosion intergranulaire; 6) Corrosion sous contrainte; 7) Corrosion par fatigue; 8) Corrosion sélective ; 9) Corrosion atmosphérique.

I.3.3. Corrosion bactérienne :

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure.

La pollution locale du milieu corrosif en H_2S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries [3].

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs.

I.4. Origine et classification des différents types de corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau dépend d'une multitude de paramètres :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (Température, convection, irradiation, etc.),
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements, etc.).

I.4.1. Corrosion uniforme

C'est le phénomène de corrosion le plus simple. Il survient dans le cas d'un environnement homogène et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène [4]. Elle se manifeste avec la même vitesse en tout point du métal [5]. La corrosion peut être soit généralisée sur toute la surface du matériau qui joue le rôle à la fois d'anode et de cathode et on l'appelle corrosion uniforme (figure I.2.a).

I.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée, c'est un phénomène où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement (figure I.2.b).

La corrosion localisée englobe plusieurs classes. Ainsi, les chercheurs [2] ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories :

- La corrosion galvanique (appelée aussi corrosion bimétallique) est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux.
- La corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.

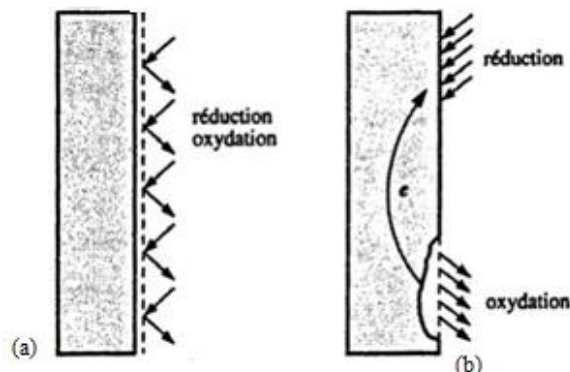


Figure I.2. Corrosion uniforme (a) et localisée (b) d'un métal [2]

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres.

La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production).

Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [3,4].

I.4.2.1. Corrosion intergranulaire :

Elle se manifeste aux joints intergranulaires. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains [5].

I.4.2.2. Corrosion caverneuse :

Le processus de la corrosion caverneuse est proche de celui par piqure. Il est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des trous, sous des dépôts et dans des joints ou crevasses. Cette solution s'appauvrit en oxygène et s'acidifie [5].

I.4.2.3. Corrosion galvanique [6] :

C'est des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

Les zones où se produisent les réactions anodiques et cathodiques sont distinctes. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu.

I.4.2.4. Corrosion par piqures [7] :

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste intacte.

I.4.2.5. Corrosion sous contrainte [7] :

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un corrosif.

I.5. Les facteurs de la corrosion

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

I.5.1. Facteurs définissant le mode d'attaque (facteurs liés au milieu) [8] :

Ces facteurs sont : la concentration du réactif oxydant, la teneur en oxygène et autre gaz dissous, la résistivité du milieu, l'acidité du milieu, la température, la pression, la présence de bactéries et la vitesse d'écoulement.

I.5.2. Facteurs liés au métal [6] :

Parmi les facteurs liés au métal sous; on cite l'homogénéité du métal, les impuretés dans le métal, le nombre de coordination, la noblesse de la tendance à la passivation, les contraintes résiduelles internes et la nature du produit de corrosion.

I.5.3. Facteurs dépendants du temps [8] :

En fin, les facteurs dépendant du temps sont les suivants : la fatigue, la modification des dépôts protecteurs et la dégradation des revêtements protecteurs.

I.5.4. Autre facteurs :**I.5.4.1. Effet de la température :**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [9].

I.5.4.2. Effet de l'acidité :

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [10].

Tous ces facteurs ont une influence directe sur la teneur d'un matériau donné, dans un milieu donné. La compréhension du phénomène de corrosion fait appel donc à plusieurs disciplines : l'électrochimie, la thermodynamique, la cinétique, et la métallurgie.

I.6. Importance économique de la corrosion [1] :

La corrosion touche la plupart des domaines de l'économie. Dans un pays comme la Suisse, le coût de la corrosion est évalué à environ 4% du produit national brut, ce pourcentage prend en compte

- ✓ Les pertes directes : remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion...
- ✓ Les pertes indirectes : réparations, pertes de production...
- ✓ Les mesures de protection : utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique.
- ✓ Les mesures de prévention : surdimensionnement des structures porteuses, inspection, et entretiens.

Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des coûts de la corrosion.

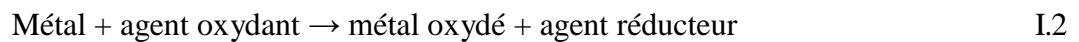
Elles sont souvent très inférieures aux pertes indirectes. Si on doit arrêter une centrale

nucléaire, qui représente un investissement important en capital, pour réparer ou remplacer un échangeur de chaleur corrodé, de ce dernier est dérisoire par rapport aux pertes de grain dues au manque de production. De même, pour remplacer un tuyau d'eau chaude corrodé, noyé dans le mur d'un immeuble, les frais de réparation dépassent largement le prix du tuyau.

La diversité des couts rend toute estimation difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants élevés. De plus, la corrosion des matériaux gaspille des matières premières et indirectement de l'énergie.

I.7. Réaction de corrosion [11] :

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction I.2.



Ainsi, la corrosion du fer dans l'acide ortho phosphorique est due à la réaction I.3 :



En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence de l'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille (FeOOH) d'après la réaction I.4.



La rouille désigne un mélange complexe de différentes phases, cristallines et amorphes, d'oxyde et d'hydroxyde de fer. Sa composition varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition à l'atmosphère. De plus, elle varie entre l'intérieur et l'extérieur de la couche. En effet, les couches de rouilles contiennent normalement une partie intérieure (adjacente du métal) relativement dense, formée de magnétite (Fe₃O₄) et de phases amorphes du FeOOH, ainsi qu'une partie extérieure poreuse, principalement constituée de lépidocrocite (γFeOOH) et de goethite (αFeOOH).

I.8. Corrosion du fer

I.8.1. Corrosion du fer en milieu aqueux [12]

La corrosion est le phénomène pour lequel les métaux et alliages subissent de leur environnement une attaque qui les fait retourner à l'état d'ion métallique, état qu'ils avaient sous leur forme originelle dans les minerais. Il s'agit de réactions d'oxydoréduction :



Où M est le métal, Oxo l'oxydant, M^{n+} un ion métallique et R le réducteur.

Les différents types d'étapes qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblés.

Le transfert de masse ; c'est le transport de matière entre le sein de la solution et la surface de l'électrode. Les modes de transports sont la migration, la diffusion et la convection.

Le transfert de charge ; il se produit à la surface du métal dans la double couche,

Des réactions chimiques ; elles peuvent intervenir avant ou après le transfert des électrons.

Ces réactions peuvent être par exemple des déshydratations, des complications ou des échanges de protons.

On trouve aussi des réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption.

La double couche est la zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis du métal.

L'épaisseur de cette couche est de l'ordre du nanomètre.

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique : elle se manifeste lorsque le métal et l'électrolyte en présence. Elle résulte de courants locaux dus à l'existence de piles locales, la réaction cathodique et anodique étant localisées en deux zones distinctes selon les deux réactions suivantes :



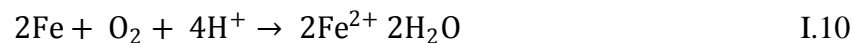
En solution aqueuse, un équilibre électrochimique peut mettre en jeu des protons H^{+} . Le potentiel électrochimique d'un tel système va donc dépendre de la concentration en H^{+} , c'est à dire du pH. On représente cette dépendance à travers des diagrammes potentiels E- pH ou diagrammes de Pourbaix [13].

I.8.2. Corrosion dans des milieux acides

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré. Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante [14]. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

I.8.2.1. En milieu aéré acide

Le couple intervenant est le couple O_2/H_2O .



On observe l'oxydation du fer et la réduction du dioxygène.

I.8.2.2. En milieu non aéré acide :

Le fer est oxydé en ion fer (II) et les ions hydrogènes sont réduits : on observe un dégagement de dihydrogène



I.9. Diagramme de Pourbaix du fer [15]

Sur un diagramme de potentiel-pH, on trouve un ensemble d'informations relatives aux équilibres qui peuvent se manifester entre différentes espèces chimiques comportant un même élément à différentes espèces d'oxydations. Ces espèces ne peuvent être formées les unes des autres que par des réactions acido-basique ou des réactions d'oxydoréductions. On fait apparaître graphiquement les conditions (potentiel et pH) de stabilité des espèces considérées. Ces diagrammes de potentiel pH appelés diagrammes de Pourbaix permettent de localiser des zones de corrosion, d'immunité et de passivité d'un métal en fonction du pH du milieu et du potentiel pris par un métal ou imposé.

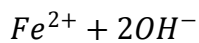
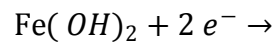
Pour étudier la corrosion du fer. Il est intéressant de considérer son diagramme de Pourbaix.

Pourbaix a inventorié toutes les réactions chimiques et électrochimiques pouvant se produire

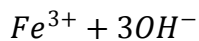
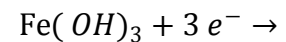
entre un métal et l'eau. Et il a définie les domaines de stabilité des espèces chimiques en fonction du potentiel de l'électrode et le pH en étudiant un tel diagramme. Il est nécessaire de prendre en compte d'autres types des réactions qui dépendent du pH. Par exemple :



Les réactions qui dépendent du potentiel, par exemple :



I.17



I.18

Donc, d'après les réactions, sur les diagrammes d'E-pH sont présentés trois types d'équilibres

- Entre espèces- solide
- Entre deux espèces en solution
- Entre une espèce- solide et une espèce en solution

Le diagramme E-pH du fer est représenté sur la figure I.3 (pour des activités de $10^{-6}M$)

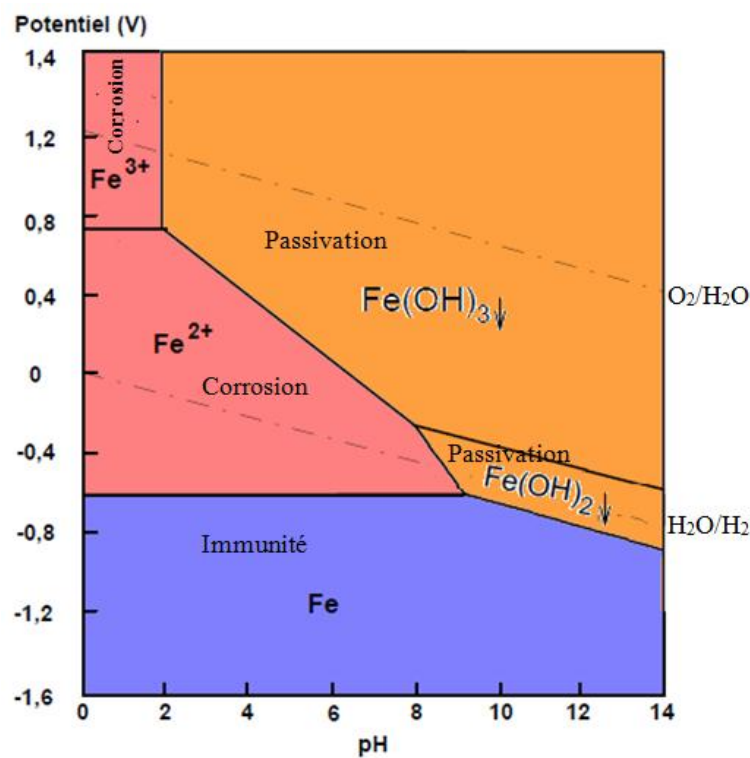


Figure I.3 : Diagramme de Pourbaix du fer [1]

Le diagramme Pourbaix du fer illustre que la réaction entre le fer et l'eau peut donner naissance à trois zones différentes. Un produit soluble se forme dans certaines conditions d'activités et en milieu très alcalin. Ce sont des domaines de corrosion.

Entre ces domaines, un film insoluble se forme. Il a une grande importance, car il peut empêcher la corrosion, on appelle ce domaine le domaine de passivation.

Le troisième correspond à la phase thermodynamiquement stable du métal où aucune corrosion ne peut apparaître. Ces trois domaines sont décrits généralement comme les domaines de corrosion, passivation, immunité.

La corrosion du fer peut se manifester sous plusieurs formes : corrosion galvanique, corrosion par piqûres, corrosion intergranulaires, etc.

I.10. Inhibiteur de corrosion:

I.10.1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « Protecteurs ». En 1945, [16]. On comptait moins de 30 papiers traitant des inhibiteurs. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autre de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des raffineries de pétrole, des pétroliers...

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970 : 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [17].

I.10.2. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [18].

Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène= scavengers). Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

I.10.3. Conditions d'utilisation

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection: Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [19].

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

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

I.10.3.1. Fonctions essentielles

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 (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide);
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants;
- être stable aux températures d'utilisation;
- être efficace à faible concentration;
- être compatible avec les normes de non-toxicité;
- être peu onéreux.

I.10.4. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,...

I.10.5. Utilisation industrielles courantes [20] :

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.

La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;

L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.10.6. Classement des inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [20, 21, 22]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement [20].

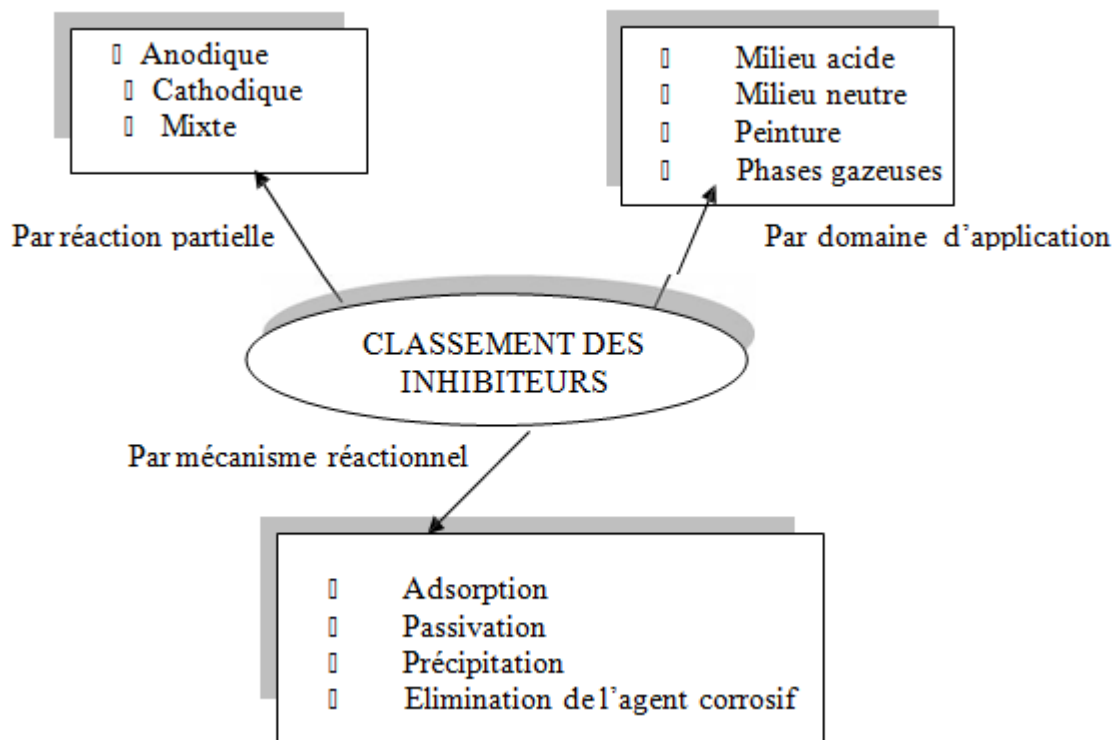


Figure I.4. Classement des inhibiteurs de corrosion [19].

I.10.6.1.Par domaine d'application [19]

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques. Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

I.10.6.1.1.Inhibiteurs organiques [19]

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH₂),

hydroxyle (-OH), mercaptan (-SH), phosphorâtes (-PO₃H₂), sulfonâtes (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

I.10.6.1.2. Inhibiteurs minéraux (inorganiques)

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca²⁺ et Zn²⁺. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [19, 21].

I.10.6.2. Par réaction partielle

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide) [23].

I.10.6.2.1. Inhibiteurs anodiques [23]

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

I.10.6.2.2. Inhibiteurs cathodiques [23]

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

I.10.6.2.3. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [1].

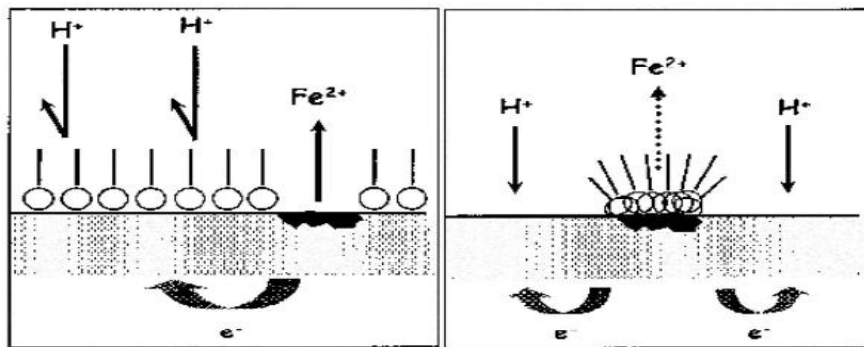
Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte. La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal, lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le

potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives [20,19].

I.10.6.3. Par mécanisme réactionnel

I.10.6.3.1. Mécanismes d'action électrochimique

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire la figure I.5 [23].



a) blocage des sites CATHODIQUES

b) blocage des sites ANODIQUES

Figure I.5 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [23].

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piquûre favorisant la corrosion par piquûre : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

I.10.6.3.2. Mécanismes d'action interraticiale

I.10.6.3.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique [24]

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,

- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique. Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (Ecor) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré.

La chimie adsorption (chimisorption), au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes.

Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

La loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peut souvent être représentée par les isothermes classiques suivantes :

- Isotherme de Langmuir
- Isotherme de Frumkin
- Isotherme de Temkin

I.11.Méthode d'études des inhibiteurs de corrosion :

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale qu'elles soient électrochimique ou non.

I.11.1.Gravimétrie [25] :

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps.

I.12.Références

- [1]: K. E. Heusler, D. Landolt and S. Trasatti, "Electrochemical corrosion nomenclature ". Pure. Appl. Chem. 61 (1989) 19-22.
- [2]: K. Rouibah, "Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle", mémoire de magistère (2003).
- [3]: S. Pineau, I. Dupont, "Matériaux et techniques", N° 9-10, (2002).
- [4]: A. Ciamant, Document sur la corrosion, Mars (2003).
- [5]: H.P. Hack, D. Taylor, Metals Handbook, Corrosion, A.S.M. Metals Park, Ohio, 13 (1990) 234-238.
- [6]: J.J. Lamoureux, "Précis de corrosion", édition Beau chemin, Canada (1994).
- [7]: M.J. Pryor, D.J. Astley, R.A. Jaman, G.T. Burnstein, Corrosion, 3rd ed, oxford, 1 (1995) 212-243.
- [8]: D. Landolt, "Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12", Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [9]: D. Wang, L. Shuyuan, M. Wang, H. Xiao, Z. Chen, "Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of Imidazoline derivatives", Cor. Sci, 41 (1999) 1911-1919.
- [10]: [http:// www.wikipedia.org/wiki/corrosion_aqueuse](http://www.wikipedia.org/wiki/corrosion_aqueuse).
- [11]: P.L. Véronique Nobel, "Etude du mécanisme d'action de monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton", Université pierre & Marie Curie, Paris 6 (2004)21-26.
- [12]: H.Uhlig, "corrosion et protection". Ed. DUNOD, Paris (1970) 87-102.
- [13]: P. OLAV GARTAND, "choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines", Corr Ocean USA, Paper n°83, Nace, Houston, (1998) 83-86.
- [14]: H.E. Waldrip, "Corrosion" 4 (1948) 61.
- [15]: E. Hamner Norman, "scope and importance of inhibitor technology". In: Et By C.C. Nathan, Houston, NACE" Corrosion Inhibitors (1973) 61.
- [16]: Nace Glossary of Corrosion Terms. Materials protection 4 (1965) 79.
- [17]: C. Fiaud, C. Lemaitre, "Corrosion et anticorrosion", chapitre 13. Lavoisier, Paris. (2002) 52.
- [18]: NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, (1965) 79.

[19]: C. FIAUD, "Inhibiteur de corrosion", Université pierre & Marie curie, ENSC, "Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion Viellissement, 1005 (2006) 1-14.

[20]: K. Rahmouni, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).

[21]: S. Bradford, Corrosion and Protection, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).

[22]: M. B, "les inhibiteurs de corrosion", CRD/SH/CALCOR, 17 mai (1995) 34-38.

[23]: D. Landolt "Corrosion et chimie de surfaces des métaux". Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1997) 12.

[24]: G. TrabANELLI, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York (1970).

[25]: E. Schaschl, "Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors". In: Ed. By C.C. Nahan, NACE, Houston, (1973) 28.

Chapitre III

II.1. Présentation de la plante étudiée : *Schinus - Molle (S M)*

Dans les Andes péruviennes, où il est nommé « *molle* » (prononcer « moyé »), il sert comme combustible, comme barrière dans les champs et les pâturages, il est planté le long des murets de pierre sèche pour les soutenir. Son écorce et sa résine ont des vertus médicinales très efficaces, connues depuis des temps reculés, il rejette immédiatement sans dommage, c'est pourquoi, il est utilisé comme le saule têtard d'Europe par les paysans andins, toujours à la recherche de bois et de combustible [1].

On fabrique encore de nos jours dans les Andes une *chicha* à partir des fruits du molle. L'espèce est également cultivée pour son caractère ornemental en Amérique du sud et centrale et dans les jardins méditerranéens [1].



Figure II.1 : Plante de *Schinus-Molle (SM)*

II.1.2. Définition

Schinus Molle (SM) (Faux-poivrier) est une espèce végétale appartenant à la famille des Anacardiaceae (sous-famille des Anacardioidées) originaire des zones arides des Andes, et plus particulièrement des Andes péruviennes.

On le trouve dans les déserts andins du Pérou, mais aussi dans le centre du Chili et de l'Argentine [2].

II.1.3. Classification et description botanique du Schinus molle

II.1.3.1. Classification taxonomique [3]

Embranchement : Spermaphytes
Sous embranchement : Angiosperme
Classe : Dicotylédones
Sous classe : Rosida
Ordre : Spindales
Famille : Anacardiacees ou Térébinthaceae
Genre : Schinus
Espèce : Schinus Molle

II.1.3.2. Description des espèces :

Nom scientifique : Schinus molle
Nom commun : Faux poivrier ou poivrier d'Amérique
Nom arabe : Felfel Rafiaa El Awrak
Etymologie : du latin "Schinos", lentisque produisant un suc semblable à sa résine, et mollis, "velu".

Le genre Schinus comprend une trentaine d'espèces, principalement réparties sur l'Amérique du Sud [4].

Schinus molle est un arbre à feuillage persistant atteignant une hauteur de 15 mètres, son tronc tortueux et noueux présente une écorce rugueuse de couleur grisâtre, ses feuilles de 25 centimètres de longueur sont disposées de façon alterne sur les rameaux. Elles sont finement découpées, de forme imparipennée, composées de nombreuses folioles au contour entier et à nervation pennée, ses branches et ses feuilles sont pendantes, rappelant le port du Saule pleureur [5]

Le Faux-poivrier est un arbre dioïque, ses petites fleurs de couleur blanc crème, mâles ou femelles sont insignifiantes. Elles sont regroupées, sur des pieds différents, en grandes panicules pendantes.

Ses fruits sont de petites drupes rouge corail, de la taille de grains de poivrier, réunies en longues grappes pendantes [5].

II.1.4 Toxicité de Schinus Molle [2]:

Plante toxique à haute dose (fruits).

Propriétés médicinales : anti-inflammatoires, antiseptiques, antispasmodiques, expectorantes.

II.2. Huiles essentielles [6]

Les premières traces d'utilisation de l'aromathérapie remontent à plus de trente mille ans. Les aborigènes d'Australie, au moyen de la fumigation, étaient de grands utilisateurs de tea trie (arbre à thé), Les témoignages les plus anciens concernant l'obtention de produits naturels sont contenus dans les livres sanscrits des Ayurveda. La médecine ayurvédique utilise en grande part les plantes aromatiques. Les Hindous connaissaient la fermentation, en tiraient des produits par distillation comme les essences de calamus et d'andropogon, même s'il s'agissait de solutions alcooliques. Aux Indes, les eaux aromatiques et les parfums étaient largement utilisés, aussi bien lors des sacrifices religieux que pour assainir le corps, l'esprit ou l'habitat, ou bien en bains aromatiques.

II.2.1. Définition :

Chaque fois que, après avoir écrasé un pétale de fleur, une branchette, ou une quelconque partie d'une plante, un parfum se dégage, cela signifie qu'une huile essentielles s'est libérée.

Les huiles essentielles, appelées aussi essences, sont des mélanges de substances aromatiques produites par le nombreuses plantes et présentes sous forme de minuscules gouttelettes dans les feuilles, la peau des fruits, la résine, les branches, les bois. Elles sont présentes en petites quantités par rapport à la masse du végétal : elles sont odorantes et très volatiles, c'est –à-dire qu'elles s'évaporent rapidement dans l'air [7].

Il est important de distinguer entre les huiles essentielles, les huiles fixes et les graisses contenues dans les végétaux. En effet :

- Seules les huiles essentielles sont volatiles ce qui les différencie des huiles fixes et des graisses.
- Elles se distinguent des huiles fixes par leurs compositions chimiques et leurs caractéristiques physiques.
- Elles sont fréquemment associées à d'autres substances comme les gommes et les résines.
- D'ailleurs elles tendent elles-mêmes à se résinifier par exposition à l'air.

II.2.2. Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles :**II.2.2.1. Propriétés physiques :**

Les huiles essentielles possèdent en commun un certain nombre de propriétés physiques [8] :

- Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles fixes, les émulsifiants et dans la plupart des solvants organiques et peu solubles dans l'eau à laquelle, toutefois, elles communiquent leur odeur.
- Leur point d'ébullition varie de 160° à 240°.
- Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau, elle varie de 0,75 à 0,99 (les huiles essentielles de saffran, de girofle ou de cannelle constituent des exceptions).
- Elles ont un indice de réfraction élevé.
- Elles sont dextrogyres ou lévogyres, rarement inactives sur la lumière polarisée.
- Elles dissolvent les graisses, l'iode le soufre le phosphore et réduisent certains sels.
- Ce sont des parfums, et sont conservation limitée.
- Sont très altérables et sensibles à l'oxydation (mais ne rancissent pas).
- Ce sont des substances de consistance huileuse, plus ou moins fluides voire rétinolides, très odorantes et volatiles.
- A température ambiante, elles sont généralement liquides, incolores ou jaunes pâles, il existe, cependant quelques exceptions.
- Ce sont des produits stimulants, employé à l'intérieur, comme à l'extérieur du corps, quelque fois purs. Généralement en dissolution dans l'alcool ou un solvant adapté.

II.2.2.2. Composition chimique :

La détermination de la composition chimique a intéressée de nombreux chercheurs et les méthodes d'analyse chimique de plus sophistiquées ont permis d'identifier un très grand nombre de constituants des huiles essentielles.

Les huiles essentielles sont des mélanges plus ou moins complexes dont les constituants jouent du point de vue parfum des rôles d'inégale importance : les uns contribuent puissamment à l'arôme de l'essence, certains participent simplement à l'harmonie du mélange, d'autres sont complètement inodores ou peu odorants.

Les constituants des huiles essentielles appartiennent de façon quasi exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : le groupe des terpénoïdes d'une part et le groupe des composés aromatiques dérivés du phénylpropane, beaucoup moins

fréquents, d'autre part. Les principaux constituants des huiles essentielles sont les suivants [9] :

II.2.2.2.1. Terpénoïdes [10]:

Les terpènes sont des molécules très volatiles fréquentes dans la nature, surtout dans les plantes où ce sont les principaux constituants des huiles essentielles. Les terpènes sont issus découplage d'au moins 2 sous-unités isopréniques à 5 carbones.

II.2.2.2.1.a Les différences classent des terpénoïdes:

a.1. Mono- terpènes (C10) :

Ces composés contiennent deux unités de l'isoprène. Ils sont largement distribués dans la nature, en particulier dans les huiles essentielles. Ils sont importants dans l'industrie des parfums [11].

a.2. Sesquiterpènes (C15) :

Ils contiennent trois unités de l'isoprène. Ils sont trouvés dans beaucoup de systèmes vivants mais en particulier dans les plus hautes plantes.

a.3. Di terpènes (C20) :

Contiennent 20 atomes du carbone dans leurs squelettes de base. Ils sont composés de quatre unités de l'isoprène. Ils existent dans presque tous les règnes végétaux et appartiennent à plus que 20 types structurels [11].

II..2.2.2.2. Phénylpropanoïdes

La synthèse des huiles essentielles par la voie des Phénylpropanoïdes commence par un métabolite du fructose, le PEP (phosphoenolpyruvate). Elle aboutit à un très grand nombre de substances aromatiques, via une série d'acides, Les métabolites terminaux, importants en thérapeutique, sont les acides aromatiques suivants: acides salicylique, cinnamique et benzoïque et leurs esters dont le salicylate de méthyle, les cinnamates, les benzoates, certains phénols (eugénol) ainsi que les coumarines,... Quelques grandes familles chimiques de molécules non volatiles, comme les tannoïdes et les flavonoïdes, [12].

II.2.2.2.3. Tanins

Les tanins sont une famille complexe de principes actifs qu'on trouve dans l'ensemble des végétaux, et dans toutes leurs parties (écorces, racines, feuilles, etc.). Ils ont la capacité de former des complexes avec des macromolécules (les protéines ...) et des liaisons entre les fibres de collagènes, d'où leur viennent la plupart de leurs propriétés [13].

Leur structure chimique est particulièrement variable, mais comporte toujours une partie polyphénolique; il existe deux catégories de tanins, d'origine biosynthétiques différentes : les tanins hydrolysables et les tanins condensés [13].

- Les tanins hydrolysables : Ce sont des esters d'oses et d'acides phénols (acide gallique ou ellagique) [14].
- Les tanins condensés : ou les tanins catéchiqes ou proanthocyanidols : Ce sont des polymères flavanoliques, constitués d'unités de flavan-3-ols liées entre elles par des liaisons carbone- carbone le plus souvent C4-C8 ou C4-C6 tel la catéchine ou l'épicatéchine.

II.2.2.2.3.1. Propriétés biologiques des tanins :

Les tanins sont des métabolites secondaires des plantes, leur conférant une protection contre les prédateurs (herbivores et insectes). La propriété astringente des tanins est à la base d'autres propriétés (vulnérable, antidiarrhéique..), elle permet la cicatrisation, l'imperméabilisation de la peau et des muqueuses, favorise la vasoconstriction des petits vaisseaux [13].

En outre, les tanins ont un très grand pouvoir antibactérien [15], antiviral [16], anti-inflammatoire [17], et une activité antimutagène [18]. Les plantes riches en tanins sont utilisées dans les cas de rhume, de maux de gorge, les problèmes de sécrétions trop importantes, les infections internes ou externes, blessures, coupures et brûlures [14].

II.2.2.2.4. Composés Azotés :

II.2.2.2.4.1. Alcaloïdes :

Les alcaloïdes sont des molécules d'origine naturelle. On les trouve principalement chez les végétaux, mais aussi chez les animaux et chez certains micro-organismes.

Leur structure chimique de base est un hétérocycle azoté sauf pour quelques substances dans lesquelles l'azote est extra cyclique (c'est le cas de la colchicine et de l'éphédrine par exemple). Il existe plus de six mille alcaloïdes [19].

Ils agissent directement sur le système nerveux avec des effets sur la conscience et la motricité. L'action sur le système nerveux peut aller jusqu'à une action antispasmodique, et mydriatique, anesthésique locale ou analgésique et narcotique [14].

Les alcaloïdes sont aujourd'hui nommés d'après la plante qui les a fournis, toujours avec une terminaison en "ine". D'une façon générale, les alcaloïdes sont amers et utilisés comme apéritifs [14].

II.2.2.2.5. Glycoside [20] :

Les glycosides sont des produits du métabolisme secondaire des plantes. Ils se composent en deux (2) parties. L'une contient un sucre, par exemple le glucose et est le plus souvent inactive, tout en exerçant un effet favorable sur la solubilité des glycosides et son absorption, voire son transport vers tels ou tels organes. L'effet thérapeutique est déterminé par la seconde partie, la plus active, nommée Aglycone (aglycone).

II.3. Antioxydants :**II.3.1. Définition :**

Un antioxydant est défini comme étant toute substance qui peut retarder ou empêcher l'oxydation des substrats biologiques, ce sont des composés qui réagissent avec les radicaux libres et les rendent ainsi inoffensifs [21]. La raison pour laquelle les antioxydants sont importants vient du fait que l'oxygène est un élément potentiellement toxique puisqu'il peut être transformé en formes plus réactives telles que le superoxide, le peroxyde d'hydrogène singlet et les radicaux hydroxyles, collectivement connu sous le nom d'oxygène actif [21].

II.3.2. Antioxydants naturels

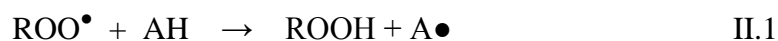
Plusieurs substances peuvent agir en tant qu'antioxydants in vivo. Elles incluent la beta carotène, l'albumine, l'acide urique, les œstrogènes, les polyamines, les flavonoïdes, l'acide ascorbique, les composés phénoliques, la vitamine E...etc. Elles peuvent stabiliser les membranes en diminuant leur perméabilité et elles ont également une capacité de lier les acides gras libres [22].

II.3.3. Différents types d'antioxydants:

Les antioxydants peuvent être classés selon leur action :

II.3.3.1. Antioxydants de type I

Il s'agit de substances capables d'interrompre la chaîne radicalaire en cédant un radical d'hydrogène (H^\bullet) à un radical libre lipidique présent [23].



AH : antioxydant et A^\bullet : radical de l'antioxydant.

Les radicaux A^\bullet qui se forment sont relativement stables et ne possèdent pas d'énergie suffisante pour arracher un hydrogène aux lipides. Ils subissent une réaction d'arrêt aboutissant à la formation des produits non radicalaires.

II.3.3.2. Antioxydants de type II :

Les antioxydants de cette catégorie sont les composés qui agissent en empêchant ou en diminuant la formation des radicaux libres. Les plus utilisés sont des agents complexant les ions métalliques réduisant l'effet pro-oxydant des ions, c'est le cas de l'acide phosphorique, citrique et les ascorbates. Ils agissent en stabilisant la forme bivalente du métal dont l'action catalysante est plus faible que celle de la forme trivalente.

II.3.3.3. Antioxydants de type III :

Ils regroupent les facteurs de l'environnement qui ont une action antioxydante, en agissant sur le potentiel redox du milieu, la température, la pression en oxygène, la lumière.

II.3.4. Méthodes d'évaluation de l'activité anti-oxydante :

Il existe une grande diversité de méthodes physico-chimiques pour évaluer l'activité antioxydante des extraits naturels. Plusieurs méthodes s'intéressent à l'analyse des étapes distinctes du processus d'oxydation comme par exemple la mesure : a) affaiblissement du substrat, et/ou la consommation de l'oxygène au cours de l'oxydation ; b) la formation des produits d'oxydation ; c) la capacité à piéger les radicaux libres en différentes phases.

II.3.4.1. Méthode TEAC (Trolox Equivalent Antioxydant Capacity)

Cette méthode a été décrite pour la première fois par MILLER & RICE-EVANS (1993) [24] puis améliorée en 1999. En fait, elle consiste en la réduction du radical-cation coloré (acide 2,2'-azobis 3 éthylbenzothiazoline-6-sulfonique) plus connu sous le nom $ABTS^{+\bullet}$. On suit le développement de sa concentration à 734 nm au cours de sa réaction avec les antioxydants.

La capacité antioxydant est mesurée comme la concentration (mM) de Trolox (un analogue soluble de la vitamine E) produisant le même effet que l'échantillon d'essai sur la réduction d' $ABTS^+$ [25]. La littérature fournit TEAC de certains antioxydants (Vitamine C = 0,99 mM, b-carotène = 1,9 mM).

II.3.4.2. Test DPPH (1, 1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl)

La capacité antioxydant peut être mesurée aussi en utilisant des radicaux libres plus stables. Le Radical 1, 1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) est un radical libre plus stable à l'état cristallin et en solution, de coloration violette [26]. Par cette méthode, on considère que l'activité antioxydants n'est autre que la capacité des antioxydants d'agir comme piègeurs des radicaux libres. Ils agissent en transférant un atome d'hydrogène ce qui conduit à la

disparition du DPPH au cours de la réaction et à un changement de coloration dans la solution initiale. L'avancement de la réaction est suivi par spectrophotométrie à 516 nm.



Plus un composé a la facilité de céder son atome d'hydrogène, plus celui-ci est jugé efficace comme antioxydant. Le pourcentage du DPPH restant est proportionnel à la concentration de l'antioxydant. La concentration du composé phénolique nécessaire pour atteindre une disparition de 50% du DPPH à l'équilibre est connue comme la IC50.

II.3.4.3. Test de Crocine :

Les Crocine sont des caroténoïdes localisés dans les stigmates du *Crocus salivas* (safran) solubles dans l'eau. Le dosage de la Crocine est basé sur l'oxydation d'une solution de crocine par entraînement de la perte de couleur par la présence d'un radical libre comme ABAP (azodiisobutyramidine dichlorohydrate). Le suivi de la décoloration de la crocine se fait par les mesures de l'absorbance à 450 nm [27].

La mesure de la variation de l'absorbance a été faite 30 min après l'introduction des cuves dans le spectrophotomètre. Les valeurs obtenues sont transformées ensuite en pourcentages d'inhibition en utilisant la formule suivante [28, 29] :

$$I \% = 100 \times (A_{\text{témoin}} - A_{\text{test}}) / A_{\text{témoin}} \quad \text{II.5}$$

Avec $A_{\text{témoin}}$ est l'absorbance du témoin (contenant tous les réactifs sans le produit à tester) et A_{test} est l'absorbance du test. Le graphique de la variation du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration de l'huile essentielle permet de déterminer le IC₅₀ (autrement appelée EC₅₀, concentration à 50 % d'inhibition).

II.4. Mode d'extraction

Il existe plusieurs modes d'extraction des huiles essentielles comme la distillation, l'hydro-distillation, l'extraction par fluide supercritique (SFE) et la distillation par entraînement à vapeur d'eau

II.4.1. Hydro-distillation [30]

L'hydro-distillation reste le moyen le plus employé pour produire les huiles essentielles. La méthode d'extraction des huiles essentielles la plus simple est l'hydro-distillation. Elle consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau mis à ébullition. Les composés volatils contenus dans les cellules diffusent à travers les parois cellulaires (hydro diffusion) sous l'action physique qu'exerce le gonflement de la matière végétale (phénomènes

d'absorption d'eau ou osmotique), *via* la pression interne et l'action chimique de l'eau. Une fois diffusée en dehors des cellules, l'huile forme avec l'eau un système liquide vapeur. La non-miscibilité des deux liquides confère au mélange la propriété d'avoir une température d'ébullition inférieure aux températures d'ébullition des deux liquides purs. Cette caractéristique explique la volatilisation des composés des huiles essentielles à une température d'environ 100 °C. Une fois vaporisés, les composés sont transportés par le flux de vapeur d'eau refroidi plus loin et condensé dans un essencier ou un vase florentin. Lors de la décantation, la différence de densité entre l'eau et les composés aromatiques entraîne la formation d'une phase aqueuse et d'une phase organique : l'huile essentielle.

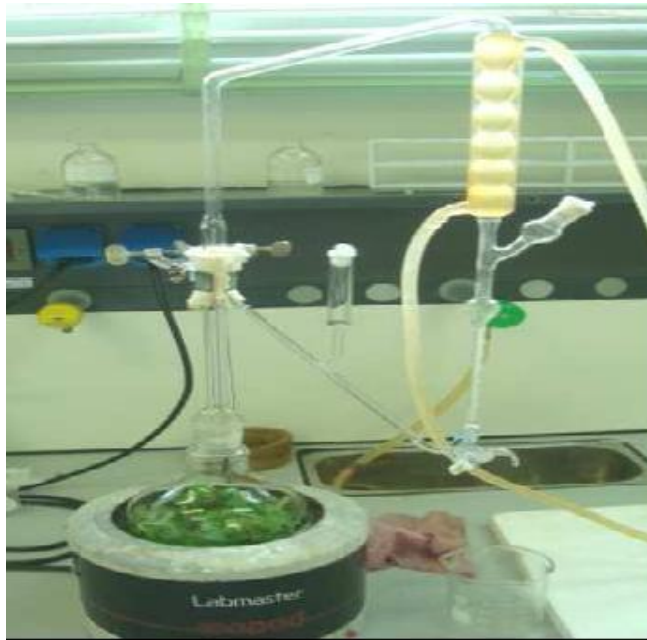


Figure II.2 : Montage d'hydro-distillation

II.4.2. Extraction par fluide supercritique (SFE) [31]

L'originalité de la technique d'extraction par fluide supercritique, dite SFE, provient de l'utilisation de solvants dans leur état supercritique, c'est-à-dire dans des conditions de températures et de pressions où le solvant se trouve dans un état intermédiaire aux phases liquide et gazeuse et présente des propriétés physico-chimiques différentes, notamment un pouvoir de solvation considérablement accru. Si, en pratique, de nombreux solvants peuvent être employés, 90 % des SFE sont réalisées avec le dioxyde de carbone, principalement pour des raisons pratiques. L'eau peut constituer un solvant alternatif au CO₂, par exemple dans le cas de l'extraction de l'huile essentielle de fenouil. Généralement, la matière première est

disposée en un lit fixe dans une enceinte d'extraction (extracteur). Le flux de solvant supercritique est alimenté, en continu ou non, à l'aide d'une pompe haute pression à débit fixe. La séparation entre le solvant et le soluté pour obtenir l'extrait est réalisée par simple détente (diminution de la pression) qui ramène le solvant à l'état gazeux et fait précipiter le soluté ; cette étape peut être effectuée en plusieurs temps. Les systèmes industriels permettent un recyclage du CO₂. La SFE est une technique dite « verte » utilisant pas ou peu de solvant organique et présentant l'avantage d'être bien plus rapide que les méthodes traditionnelles, en offrant également la possibilité de manipuler la composition de l'extrait. Les compositions chimiques des huiles essentielles ainsi obtenues peuvent présenter des différences qualitatives et quantitatives.

II.4.3. Distillation par entraînement à vapeur d'eau

Est le procédé le plus utilisé pour obtenir les huiles essentielles. Une source de chaleur chauffe un alambic qui contient de l'eau et les végétaux disposés sur un plateau. La chaleur entraîne la formation de vapeur qui traverse les végétaux et emporte avec elle les molécules aromatiques. On récupère un liquide composé d'eau et d'huile essentielle. L'huile essentielle plus légère, se sépare de l'eau. Cette méthode apporte une amélioration de la qualité des huiles essentielles obtenues en diminuant les altérations liées au procédé de distillation figure [31].

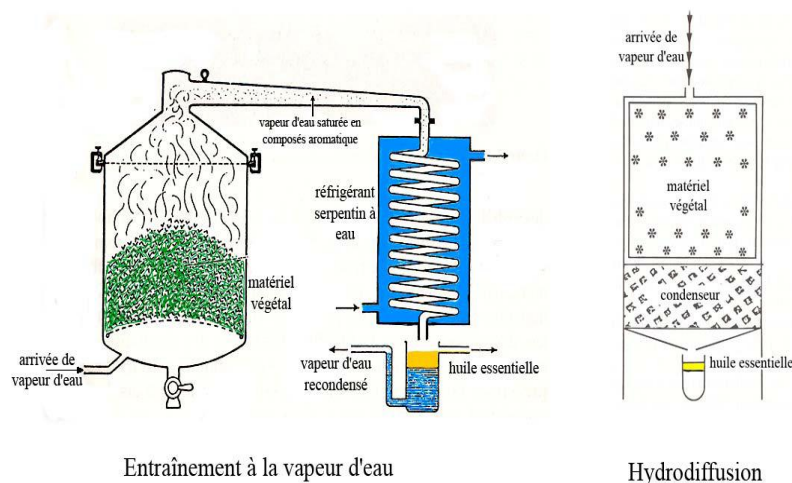


Figure II.3 : Entraînement à la vapeur d'eau

II.5.Références

- [1] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Faux-poirvrier_odorant.
- [2]: www.starrenvironmental.com
- [3]:M. Badu Kasimala "a review on brazilian papper plante : Schinus Molle", journal of atomes and molecules an international online journal issn (2010), 124-2277.
- [4]: P. Anderson, "Anacardiaceae (cashew family) Schinus Molle L. var. Huingan (Mol), Schinus Molle var. areia (L) DC, Peace Corps, Bolivia (1992).
- [5] :<http://commons.wikimedia.org>.
- [6] : B. Mezhoud «synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers » mémoire de. magister en chimie. Université Mentouri de constantine.
- [7] : N. Bouaouadja, « matériaux tome 1 », édition OPU, (1992) 295.
- [8] : H. Uhlig, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris, (1970) 231-240.
- [9]: P.Olav Gariland, «choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and pipelines», corracean USA , paper n°83 , Nace, Houston, (1998) 83.
- [10] : K. Rahmouni, thèse de doctorat, université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [11] : C. Fiaud, « inhibiteur de corrosion », Université pierre et Marie Curie, ENSC, paris techniques. De l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillissement, (2006) 1-14.
- [12]: Larousse. Encyclopédie des plantes médicinales : identification, préparation et soins 2^{ème} Edition, Edition Larousse. Paris. (2001).
- [13] : JL. Pousset. Plantes médicinales africaines. Edition Ellipes. (1989).
- [14]: T. Nowite. J. Bottet. E ncylopédie des plantes médicinales : identification, préparation. Soins. Edition Larousse. (2000).
- [15]: J. Verdrager. Ces médicaments qui ne nous viennent des plantes ou les plantes médicinales dans le traitement modernes. Edition Maloine SA. Paris. (1978).
- [16]: V. Ducros. A. Favier. Métabolisme du sélénium. EMC-Endocrinologie. (2004), 1(1), 19-28.
- [17]: GW. Evans. TD. Bowman. Chromium Picolinate Increases Membrane Fluidity and rate of Insulin Internalization. J of Inorganic Biochemistry. (1992), 46: 243-250.
- [18]: E. Teuscher. R. Anton. A. Lobstein. Plantes aromatiques : épices, condiments, aromates et huiles essentielles. Edition Tec et Doc. Paris. (2005).
- [19]: A. Domart. J. Bourneuf. Nouveau Larousse des plantes médicinales. Librairie L Larousse. Paris. (1988).

- [20] : D. Iondolt. «Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne, (1997).
- [21]: S. Servais. Altération mitochondriales et stress oxydant pulmonaire en réponse à l'ozone. Université de Claude Bernard-Lyon 1. (2004).
- [22]: K. Bouhadjra. Étude de l'effet des antioxydants naturels et de synthèse sur la stabilité oxydative de l'huile d'olive vierge, thèse pour l'obtention du diplôme de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou. (2011),
- [23]: J.PINCEMAIL. M. MEURISSE. R. LIMET & J.O. DEFRAIGNE. Mesure et utilisation des antioxydants. Journal of Medecine Sphère, (1998). 73, 233-239
- [24]: S.F. Ryter. R.M. Tyrrell. Heme oxygenase activity causes transient hypersensitivity to oxidative ultraviolet A radiation that depends on release of iron from heme. Free. Radic. Biol. (2000). 289-309.
- [25]: M. Becker et al., Antioxidant evaluation protocols: foods quality or health effects. Food research and technology. (2004). 561-571.
- [26]- Miller. A. Rice-Evans. Nouvel method for measuring antioxydant capacity and its application to monitoring antioxydant status in premature neonates. Clinic Sciences, (1993). 407-412.
- [27]: M.K. FASSEAS. K.C. MOUNTZOURIS. P.A. TARANTILIS. M. POLISSIOU & G. ZERVAS. Antioxydant activity in meat treated with oregano and sage essential oils. Food chemistry (2007). 106, 1188-1194. /TRM /2002.
- [28]: P. Chelikani, I. Fita, Diversity of structures and properties among catalases. Cell. Mol. Life. Sci. (2004). 192-208.
- [29]: J. Chaudiere. Purification and characterization of selenium-glutathione peroxidase from hamster liver. Arch Biochem; Biophys. (1983). 226, 448-457.
- [30]: E. Cassel. R.M.F. Vargas. N. Martinez. N. Lorenzo. D. Dellacassa. E. Industrial Crops & Product (2009). 171-176.
- [31]: Le grand G Manuel préparateur en pharmacie. Edition Masson. Paris.

III.1. Matériel et méthodes :

Notre travail a été réalisé au laboratoire de chimie N°2 du département de chimie de l'université de Saida.

III.1.1. Matériel végétale :

Les échantillons de Schinus molle (SM) fraîche (tiges, feuilles) (figure III.1) ont été récoltés au mois de mars et mois d'avril dans la ville de wilaya Saida.



Figure III.1 : Plante de Schinus molle (SM) (faux poivrier)

III.1.2. Extraction des huiles essentielles :

L'extraction des huiles essentielles de Schinus molle a été effectuée par Hydro-distillation dans un appareil de type Clevenger (figure III.2). Une ébullition pendant deux heures de 150 g de Schinus molle (fraiche) avec un 600 ml d'eau distillée dans un ballon de 1 litres surmonté d'une colonne de 60 cm longueur reliée à un réfrigérant. La récupération de l'huile se fait d'une ampoule à décanté.

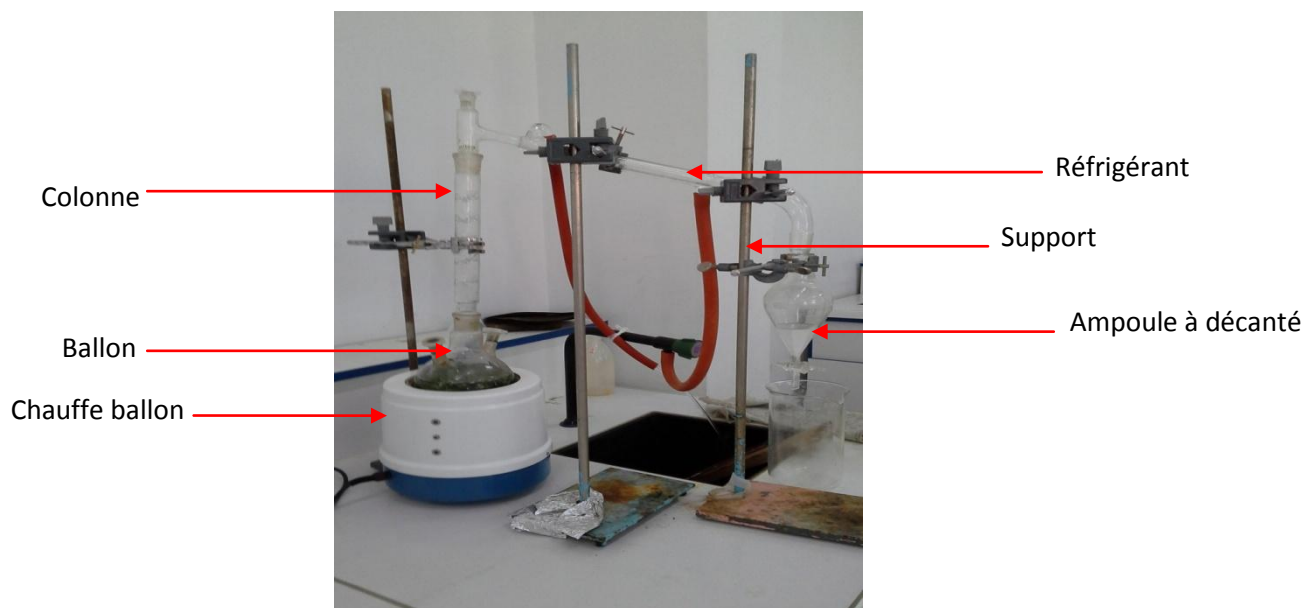


Figure III.2 : Montage utilisé pour l'extraction d'huile essentielle de faux-poivrier par la méthode d'hydro-distillation

L'huile essentielle de Schinus molle (figure III.3) a été stockée dans un tube en verre à l'obscurité.



Figure III.3 : Huile essentielle de Schinus Molle (SM).

L'huile essentielle de Schinus Molle est de couleur transparente, d'odeur forte et aromatique, soluble dans le solvant organique et aussi dans les milieux acides.

III.2. Identification chimique des extraits par la méthode phytochimique :

Dans la première approche qui est plus classique, consiste à réaliser un criblage des principales familles chimiques présentes dans la plante *Schinus Molle* (SM), et à réaliser les tests biologiques préliminaires sur les extraits bruts. Ces extraits naturels contiennent, en effet, de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins,...), aisément disponibles, renouvelables et pouvant offrir des propriétés inhibitrices de la corrosion pour de nombreux alliages métalliques en fonction.

III.2.1. Criblage phytochimique :

Les tests de caractérisation sont basés sur des réactions de précipitation et de complication avec formation de complexes insolubles et colorés. La coloration observée et provoquée par l'utilisation d'un réactif approprié, est due généralement à la formation d'une conjugaison ou d'une instauration dans une molécule.

Les essais phytochimiques ont été menés suivant les méthodes phytochimiques usuelles et décrites pour la plupart par Harborne [1].

- Les composés appartenant au groupe des flavonoïdes ont été mis en évidence par la réaction à la cyanidine.
- La caractérisation des tanins a été faite par la réaction au chlorure ferrique.
- La différenciation entre les deux groupes des tanins a été montrée grâce à la réaction de Stiasny.
- La recherche des alcaloïdes a été faite à l'aide des réactifs généraux de caractérisation des alcaloïdes. Deux réactifs ont été utilisés : le réactif de Mayer et le réactif de Wagner.
- La recherche des saponosides est basée sur la propriété qu'ont les solutions aqueuses contenant des saponosides de mousser après agitation.
- Les composés appartenant au groupe des flavonoïdes ont été mis en évidence par l'ajout de NH_4OH au filtrat jusqu'à la basicité.

Les résultats ont été évalués comme suit :

- ++ ++ : très abondant
- +++ : abondant ;
- ++ : présence modérée ;
- + : fiable
- - : absent

III.2.2. Mode de préparation des extraits :

Dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé deux méthodes les plus simples et plus connues de préparation de l'extrait issu de Schinus molle : l'infusion avec l'eau distillée et décoctions avec méthanol.



Figure III.4 : Plante de Schinus molle broyée et séchée

III.2.2.1. Infusion [2] :

L'infusion, extraction à l'eau, est le mode le plus classique d'emploi des remèdes végétaux. On procède de la manière suivante : la plante correctement fragmentée est arrosée de la quantité d'eau bouillante. On laisse reposer une quinzaine de minutes dans récipient fermé, en verre ou en porcelaine, en mélangeant de temps en temps. Enfin, le liquide est filtré sur coton, papier filtre, tamis à mailles fines non métallique ou filtre en verre poreux. Sauf indication contraire, on emploie 10g de liquide pour un gramme de drogue.

III.2.3. Synthèses de la phytochimie qualitative :

Dans cette partie nous avons fait des tests de la phytochimie de l'extrait de la plante de Schinus Molle (SM).

III.2.3.1. Tanins [3] :

Nous avons introduit 2 ml de l'extrait de la schinus molle dans un tube à essai ; puis nous avons ajouté 1 ml d'une solution aqueuse diluée de FeCl_3 à 2% à chaque tube.

En présence des tanins, il se développe une coloration verdâtre.



Figure III.5 : Mise en évidence de tanins

La figure montre clairement l'apparition d'une coloration verte foncée ou bleu-verte. Cette observation est très claire surtout sur la paroi de tube essai indiquant la présence des tanins en abondance.

III.2.3.2. Saponosides [3] :

Pour confirmer la présence des saponosides, nous avons introduit 5 ml de la solution à tester (extrait de *Schinus molle*) qui sont bien mélangées avec 10 ml d'eau distillée pendant 2 mn



Figure III.6 : Mise en évidence des saponosides

La figure III.6 montre la formation d'une mousse, ce qui confirme la présence des saponosides

III.2.3.3. Glucosides [3]

Nous avons introduit 1 ml de l'extrait dans le tube à essai, puis nous avons ajouté 5 ml d'acide acétique contenant des traces de FeCl_3 et 5 ml d'acide sulfurique contenant des traces de FeCl_3 .

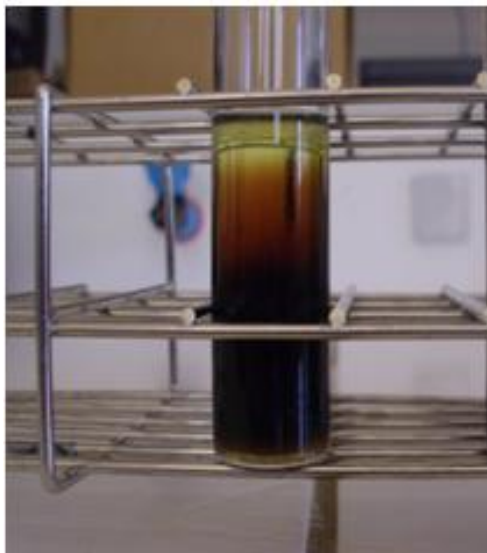


Figure III.7 : Mise en évidence des glucosides

La présence des glucosides est confirmée d'après la figure III.7 par la formation de deux phases, une colorée en brun rouge (acide acétique) et la deuxième en bleu-vert (acide sulfurique) pour l'extrait de la plante de Schinus Molle.

III.2.3.4. alcaloïdes [3] :

Deux réactifs sont utilisés : réactif de Mayer et réactif de Wagner qui sont préparés comme suit :

- Réactif de Mayer : 5 g de KI et 1,358 g de HgCl_2 solubilisés dans 100 ml d'eau distillée [4].
- Réactif de Wagner : 2 g de KI et 1,27 g d' I_2 solubilisé dans 100 ml d'eau distillée [4].

Ce test se fait par ajout de quelques gouttes de chaque réactif, séparément, aux différents extraits étudiés. L'apparition d'un précipité confirme la présence des alcaloïdes.



Figure III.8 : Mise en évidence des alcaloïdes

La figure III.8 montre l'apparition d'un précipité, ce qui confirme la présence des alcaloïdes

III.2.3.5. flavonoïdes [3] :

10 g de plante, mise en poudre, est pesé puis mélangé à 100 ml d'une solution HCl (1%). Ce mélange est macéré durant 24 h, après filtration on ajoute NH_4OH au filtrat jusqu'à la basicité. L'apparition d'une couleur jaune claire implique la présence des flavonoïdes.



Figure III.9. Mise en évidence des flavonoïdes

La figure III.9 montre la présence des flavonoïdes dans l'extrait de la plante de S M. Ceci est confirmé par l'apparition d'une couleur rouge ou orange.

Les résultats obtenus par la phytochimie effectuée sur la plante de Schinus Molle ont été reportés sur le Tableau III.1

Tableau III.1. Criblage phytochimique de l'extrait de Schinus molle (SM).

	Tanins	Saponosides	Flavonoïdes	Glucosides	Alcaloïdes
Extrait de SM par méthanol	+	++	++	++	++

D'après le tableau III.1 nous remarquons que l'extrait de SM riches en quantités importantes de substances organiques azotés et parfois oxygénés. Ces substances généralement sont hétérocycliques aromatiques tel que : Tanins, Saponosides et l'Alcaloïdes.

III.3. Activité antioxydante

III.3.1. Estimation du pouvoir antioxydant par la méthode par la DPPH :

Le pouvoir antioxydant de l'huile à été testé par la méthode au DPPH décrite par Burits et Bucar [29]. Radical libre stable, possède une coloration violette foncée, lorsqu'il est réduit, la coloration devient jaune pale

▪ III.3.1.1. Préparation de la solution DPPH :

Le DPPH 2,2-Diphényle-1-picrylhydrazyl ($C_{18}H_{12}N_5O_6$; M : 394,33g/mole), 0,0025g de DPPH est solubilisé dans 100 ml méthanol absolu

▪ III.3.1.2. Préparation de blanc :

100 μ l de méthanol est solubilisé dans 1,95 ml de solution de DPPH.

▪ III.3.1.3. Préparation des extraits :

Un volume de 100 μ l de différentes concentrations de l'extrait méthanolique de l'huile de Schinus molle en g/l (0,0078 ; 0,01562 ; 0,03125 ; 0,0625 ; 0,25 et 0,5 g/l) est ajouté à 1,950 ml de la solution méthanolique du DPPH[•] (0,025 g/l) fraîchement préparée.

Après une période d'incubation de 30 minutes à la température ambiante, l'absorbance est mesuré à la longueur d'onde de 517 nm. L'inhibition du radical libre DPPH par l'acide ascorbique (vitamine C) et l'acide gallique ont été également analysée à la même concentration pour faire la comparaison.

L'absorbance est mesurée à 517 nm de chaque concentration dans le milieu réactionnel. A partir des courbes d'étalonnages réalisées à des concentrations variées du DPPH[•] par une régression linéaire.

On détermine les paramètres de calcul de l'activité antioxydante (Pourcentage d'inhibition, l'index IC_{50}) et après on déduit les valeurs de la capacité anticonxydante ($1/IC_{50}$) pour l'extrait méthanolique, pour l'acide ascorbique et pour l'acide gallique. Tous les essais ont été effectués trois fois afin de vérifier la reproductibilité.

Les valeurs de I% de l'extrait méthanolique, de l'acide ascorbique et de l'acide gallique sont récapitulées sur le tableau III.2

Tableau III.2 : Evolution de pourcentage d'inhibition (I%) en fonction de concentration de l'huile de SM, de l'acide ascorbique et l'acide gallique.

Concentration mg/g	% inhibition HE (SM)	% inhibition de l'acide ascorbique	% inhibition de l'acide gallique
0,0078	35,49	5,37	8,60
0,01562	36,56	35,48	35,48
0,03125	54,84	65,59	65,59
0,0625	61,72	71,61	71,61
0,25	65,05	78,06	78,06
0,5	66,13	82,79	79,57

D'après le tableau III.2, nous remarquons que le pourcentage inhibition (I%) augmente avec l'augmentation de concentration de l'extrait méthanolique (huile essentielle de plante de SM) de la plante, acide ascorbique, et acide gallique). La valeur de I% de l'extrait méthanolique de la plante est inférieure (de l'ordre de 66%) à celles de l'acide ascorbique et de l'acide gallique (de l'ordre de 80 %).

Les valeurs de I% de l'extrait méthanolique de la plante, de l'acide ascorbique et de l'acide gallique sont illustrées sur la figure III.10.

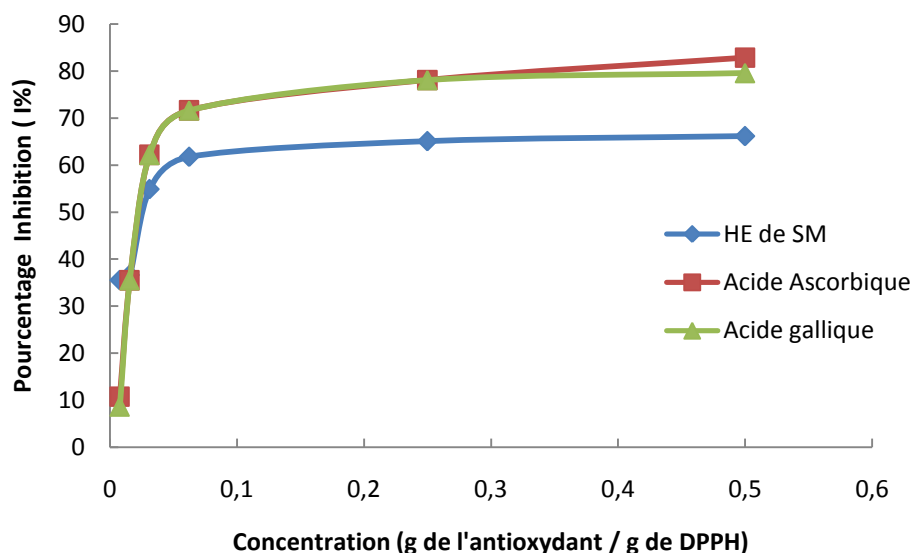


Figure III.10 : Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction des différentes concentrations utilisées (huile de plante, acide ascorbique, acide gallique).

D'après la figure III.10 nous remarquons que l'augmentation de pourcentage d'inhibition est linéaire dans l'intervalle de concentration varie entre 0,0075 et 0,03125 g/l pour trois extraits méthanoliques (huile de la plante, acide ascorbique, et acide gallique), nous remarquons aussi que le I% se stabilise à partir d'une concentration de 0,0625 g/l pour les trois extraits méthanoliques.

La valeur IC_{50} a été déterminée pour l'huile, est définie comme étant la concentration du substrat qui cause la perte de 50% de l'activité de DPPH,

Les valeurs IC_{50} et des capacités à résistance à l'oxydation ($1/IC_{50}$) ont été calculées par les régressions linéaires, ou l'abscisse est représentée par la concentration des composés testés (huile, acide ascorbique et acide gallique) et l'ordonnée par le pourcentage d'inhibition (I%). Ces valeurs sont récapitulées sur le tableau III.3.

Tableau III.3 : Valeurs IC_{50} et des capacités antioxydantes pour les trois extraits (de l'huile, de l'acide ascorbique et de l'acide gallique).

	HE (SM)	Acide ascorbique	Acide gallique
IC_{50} (mg antioxydant /g de DPPH)	29,0	23,7	023,9
Capacité antioxydante	34,48	42,19	41,84

L'indice IC_{50} montre les concentrations de l'antioxydant qui sont nécessaires pour faire décroître la concentration initiale du DPPH[•] avec 50%. Nous rappelons que la faible valeur IC_{50} signifie la forte activité antioxydante. La valeur IC_{50} de l'extrait méthanolique de plante SM présente une bonne activité du piégeage du radical DPPH[•] de l'ordre de 29,0 mg d'antioxydant/ g DPPH, car cette valeur approche à celles de valeurs de l'acide ascorbique (23,7 mg/ g) et de l'acide gallique (23,9 mg/ g).

La valeur de la capacité antioxydante (la capacité à resistance à l'oxydation) de la plante (34,48 g DPPH / g d'oxydant) est plus importante. Cette valeur est plus proche à des valeurs trouvées pour l'acide ascorbique (42,19 g/g) et pour l'acide gallique (41,84 g/g).

L'étude de la phytochimique et de l'activité antioxydante, nous a permis d'utiliser la plante de Schinus Molle comme un inhibiteur de corrosion dans des milieux agressifs.

III.4. Utilisation de l'huile essentielle pour améliorer les propriétés anticorrosives de l'acier

Dans cette partie nous vous étudier le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide sans et avec l'addition de l'huile. Cette étude sera évaluée par la méthode gravimétrie

Lors de cette étude expérimentale, le système (métal / solution) considérée est composé par :

- Une électrode en acier au carbone,
- Un milieu acide chlorhydrique 1 M.

La vitesse de corrosion déterminée par la méthode la plus simple : Méthode gravimétrie (perte de masse). Nous avons étudié l'effet de la température sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en absence et en présence de l'huile. Puis, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption (ΔG , E_a , ΔH et ΔS) à partir des isothermes d'adsorption.

III.4.1. Matériau utilisé

Les études sont effectuées sur un échantillon en acier au carbone dont la composition chimique (%) est donnée dans le tableau suivant :

Tableau II.4 : Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique)

Elément	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Al	Fe
%	$\leq 0,1$	$\leq 0,03$	$\leq 0,2$	$\leq 0,02$	$\leq 0,05$	$\leq 0,05$	$\leq 0,03$	Balance

III.4.2. Préparation des solutions

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique 1M (avec ou sans inhibiteur) obtenue par dilution à partir de l'acide commercial concentré à 25 % (marque Prolabo).

La gamme de concentrations de l'huile utilisée pour l'inhibition varie de 0,5 g à 3 g/l.

Cette gamme de concentrations a été déterminée après étude de la solubilité de l'inhibiteur dans le milieu corrosif.

III.4.3. Mesure de Perte de masse

Les essais de perte de poids sont effectués en fixant un échantillon sur un fil support en polymère dans un bûcher contenant 100 ml de l'électrolyte. Un bain marie a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. Les échantillons utilisés sont rectangulaires et présentent une surface totale 3 à 5 cm² (deux faces + les côtés). Les

échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante (du grain 240 jusqu'au 1200). Les échantillons subissent un rinçage à l'eau distillée, un dégraissage à l'acétone et un rinçage à l'eau distillée, enfin un séchage. Les échantillons sont pesés après et avant chaque essai.

III.4.4. Dispositif expérimental de corrosion

Pour des tests de corrosion, nous avons conçu un dispositif expérimental de corrosion comme montre la figure III.11. Les échantillons sont placés sur un support non métallique et immergés pendant 24 heures dans la solution de HCl 1M, de volume 100 ml aérée, non agitée et avec différentes température du milieu (25, 30, 40 et 50°C).

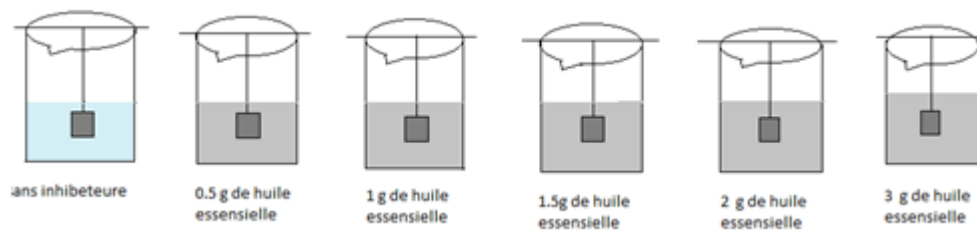


Figure III.11 : Dispositif expérimental de corrosion.

III.4.5. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier

Pour des raisons de reproductibilité, les mesures de perte de poids sont répétées trois fois pour chaque échantillon dans un nouveau milieu. Le tableau III.5 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier (V_{cor} en $mg/cm^2.h$) à différentes concentrations de l'huile de la plante durant 24 h d'immersion (t_{im}).

Tableau III.5: Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile essentielle de la plante à différentes concentration. Temps d'immersion dans la solution de HCl 1M est de 24h à $T = 25^{\circ}C$.

C_{inh} (g/l)	0	0,5	1	1,5	2	3
V_{cor} ($mg/cm^2.h$)	0,31	0,14	0,10	0,94	0,091	0,091

Les valeurs de tableau III.5, montre clairement que la vitesse de corrosion diminue avec la concentration de l'huile dans HCl 1M, ce qui montre que l'huile possède d'excellente propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier. A cet effet, nous pouvons dire que l'huile adsorbe sur la surface de l'acier et empêchant la dissolution de l'acier. On constate aussi que la vitesse de corrosion se stabilise à partir une concentration de 1,5g/l de l'huile et prend une valeur d'environ de 0,090 $mg/cm^2.h$.

L'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile essentielle durant 24h d'immersion dans le milieu HCl 1M est illustrée sur la figure III.12.

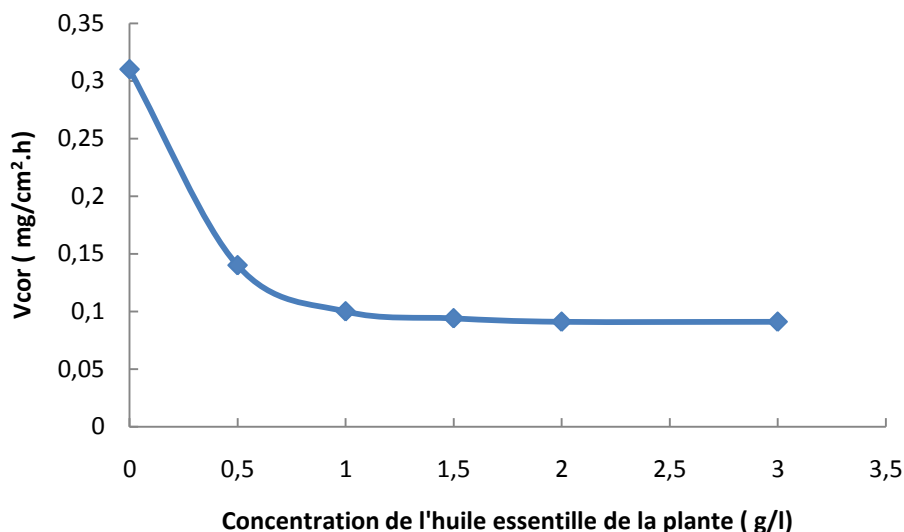


Figure III.12 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'huile essentielle. Temps d'immersion : 24h. Solution HCl 1M. T = 25 °C.

La figure III.12 montre la diminution de la vitesse de corrosion dès qu'on ajoute de l'huile essentielle dans le milieu à des faibles concentrations pour un temps d'immersion de 24 h. On observe aussi que la vitesse de corrosion diminue en fonction de la concentration de l'huile. A cet effet, on peut dire qu'une grande quantité de l'huile essentielle adsorbe au premiers temps. Après la vitesse de corrosion diminue légèrement et se stabilise avec l'augmentation la concentration de l'huile indiquant que l'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier forme une couche barrière et protectrice.

III.4.6. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier

Les valeurs de la variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile durant 24h d'immersion dans HCl 1M est regroupées dans le tableau III.6

Tableau III.6 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'huile essentielle. Temps d'immersion dans HCl 1M est fixé à 24 h à T= 25 °C.

C _{inh} (g/l)	0,5	1	1,5	2	3
E (%)	54,84	67,74	69,67	70,64	70,64

D'après le tableau III.6 nous remarquons que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente en fonction de la concentration de l'huile essentielle, par exemple : elle est de l'ordre 69,67 %

pour une concentration de 1,5 g/l de l'huile, alors qu'elle était avant de l'ordre de 54,84 % pour une concentration de 0,5 g/l pour $t_{im} = 24$ h. Nous constatons aussi que l'efficacité inhibitrice se stabilise vers une valeur d'environ 70 %, après l'ajout de 1,5 g/l de l'huile, malgré en atteignant une valeur de 3 g/l de l'huile, en maintenant toujours le temps d'immersion constant (24 h).

La variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile pour un temps d'immersion dans HCl 1M est illustrée sur la figure III.13.

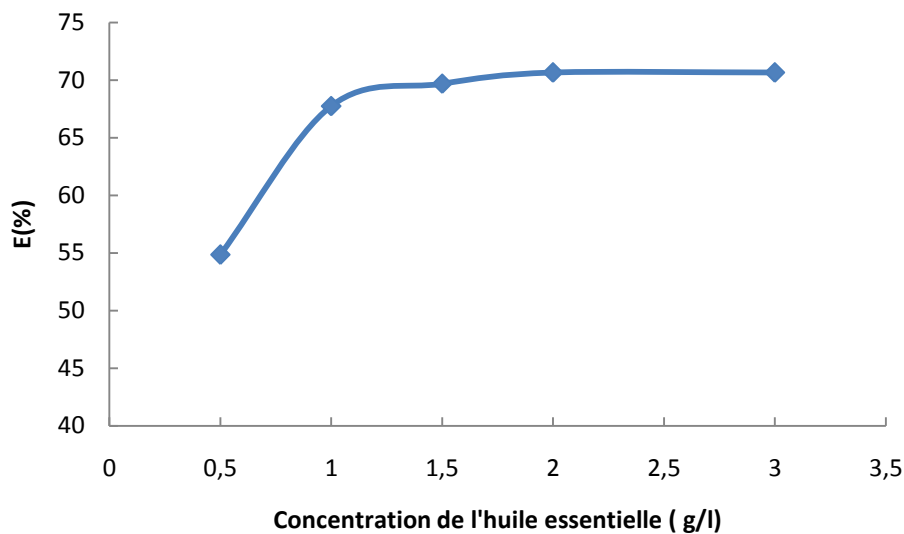


Figure III.13 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile essentielle. Temps d'immersion dans HCl 1M : 24 h. T = 25 °C.

D'après cette figure nous remarquons, que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente avec la concentration de l'huile essentielle, et atteint une valeur d'environ 70 % après l'ajout de 1,5 g/l de l'huile pour $t_{im} = 24$ h.

III.4.7. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme d'adsorption. L'efficacité d'inhibition dépend :

- du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur ;
- de la fixation de la molécule d'inhibiteur sur le métal ;
- de la stabilité du complexe qui dépend de la planéité de la molécule.

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'huile obtenues à partir des mesures de perte de poids à une température de 298 K, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de cet inhibiteur.

L'adsorption de l'huile essentielle sur la surface de l'acier au carbone a été étudiée d'après l'équation d'isotherme de Langmuir, écrite sous la forme équation [5] :

$$\Delta m = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_{inh}}{\Delta m_0 - \Delta m_m} \quad \text{III.1}$$

Sachant que m_m est la perte de masse de l'acier où la concentration d'inhibiteur est maximale. Cette isotherme est basée sur trois hypothèses: l'adsorption ne peut pas procéder au delà d'une monocouche, tous les emplacements sont égaux et enfin les capacités d'adsorber une molécule sont indépendantes de l'emplacement voisin occupé. L'équation peut être réécrite sous la forme linéaire:

$$\frac{C_{inh}}{\Delta m} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad \text{III.2}$$

Où C est la concentration d'inhibiteur, K est une constante d'adsorption et Δm : taux de couverture. Ce dernier est calculé à partir des pertes de masse de l'acier immergés dans la solution, avec en l'absence ou en présence de l'huile essentielle de Schinus-Molle.

L'énergie libre d'adsorption, ΔG°_{ads} est calculée à partir de la constante d'adsorption d'équilibre [6] :

$$K = \frac{1}{55,5} e^{\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}} \quad \text{III.3}$$

Où 55,5 est la concentration de l'eau dans la solution en mole. l^{-1} , R : la constante de gaz universelle dans $J/mol K$, T : la température thermodynamique en K .

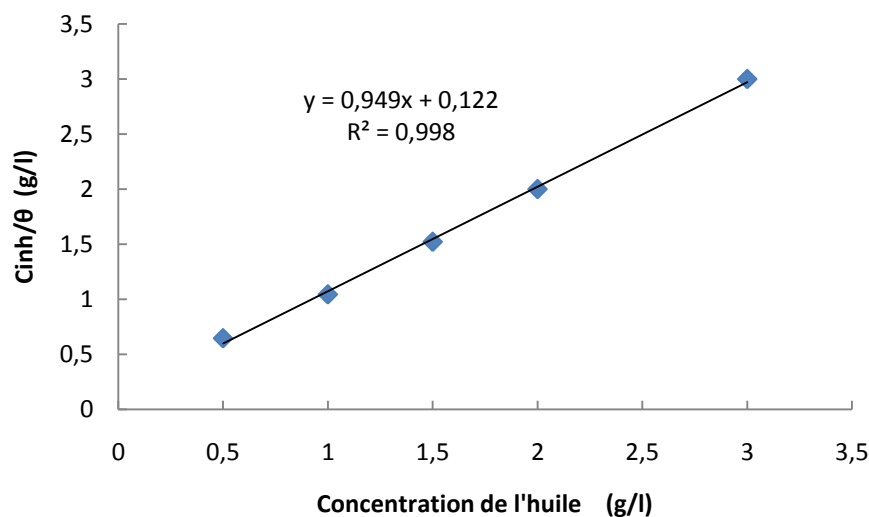


Figure III.14 : isotherme d'adsorption de Langmuir ($C_{inh}/\Delta m$ en fonction C_{inh}) de l'huile essentielle de la plante. Temps d'immersion : 24h et $T = 25^\circ C$.

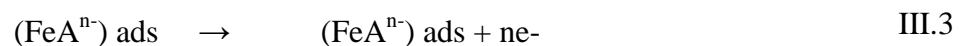
Le tracé $C/\Delta m$ en fonction la concentration de l'huile essentielle donne une droite linéaire (Figure III.14), montrant que l'adsorption de l'huile essentielle dans la solution de l'acide chlorhydrique 1M sur les surfaces de l'acier au carbone obéit une isotherme d'adsorption de Langmuir. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une monocouche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte. L'ordonnée à l'origine de cette droite donne la valeur $1/K$ et à partir de cette valeur, on déduit la valeur de K .

La valeur négative de ΔG°_{ads} trouvée ($-15,17 \text{ KJ. mol}^{-1}$) indique la spontanéité de processus d'adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

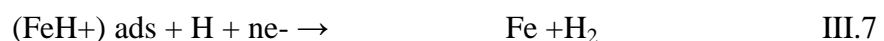
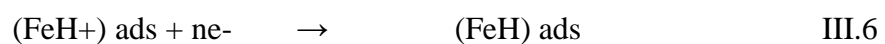
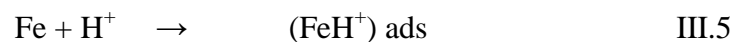
Généralement, les valeurs de ΔG°_{ads} , voisines de -20 KJ.mol^{-1} sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), alors que celles proches de -40 KJ.mol^{-1} impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [7,8]. Selon la valeur de ΔG°_{ads} obtenue ($-15,17 \text{ KJ.mol}^{-1}$), montre que l'adsorption physique est plus dominante que chimique.

III.4.7.1.Mécanismes de dissolution de l'acier en milieu HCl conteient huile essentielle de la plante (SM) :

Le très grand nombre de recherches menées sur la corrosion de l'acier en milieu HCl a permis à quelque auteurs de représenter dans la littérature, les mécanismes de dissolution de l'acier. Quelques auteurs ont proposé le mécanisme de la corrosion de l'acier dans le milieu acide [6], suivant les réactions :



L'évolution cathodique de l'hydrogène est représentée par les réactions suivantes :



III.4.8. Effet de la température

Pour mieux comprendre le comportement d'un matériau dans un milieu agressif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur dans ce milieu, il est indispensable d'étudier l'effet de la température. Cette dernière est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans le milieu corrosif et aussi la nature de l'interaction métal/inhibiteur. Pour cela, nous avons fait des études à différentes températures, allant de 298 à 323 K pendant une durée d'immersion de vingt quatre heures (24 h) dans l'acide chlorhydrique de concentration égale à 1 M. Les vitesses d'attaques de notre échantillon en fonction de différentes températures sont représentées dans la figure III. 15. La courbe rouge Sans inhibiteur, et la courbe bleu avec inhibiteur.

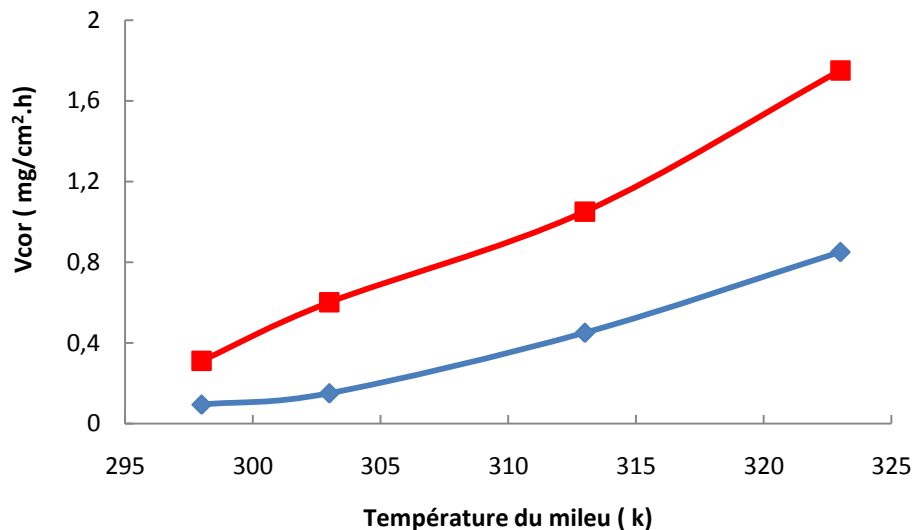


Figure III.15: Evolution de la vitesse de la corrosion de HCl (1 M) en fonction de la température après un temps d'immersion de 24 h de concentration 1,5 g/l

L'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier dans la solution corrosive (HCl 1 M) sans huile (figure III.15) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.

L'addition de l'huile dans la solution HCl 1M diminue la vitesse de corrosion, mais légèrement augmente lorsqu'augmente la température du milieu.

III.4.9. Loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius permet de décrire la variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu. La loi d'Arrhenius est donc une loi empirique, ce qui

signifie qu'elle est basée sur des résultats observés expérimentalement dans un grand nombre de cas (équation III.4) [9].

$$\log(V_{cor}) = \log(K) - \frac{E_a}{2,303 RT} \quad \text{III.4}$$

- V_{cor} : Vitesse de corrosion ($\text{mg. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) ; T : Température en K
- K : une constant
- R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
- E_a : Energie d'activation d'Arrhenius donnée en J.mol^{-1} .

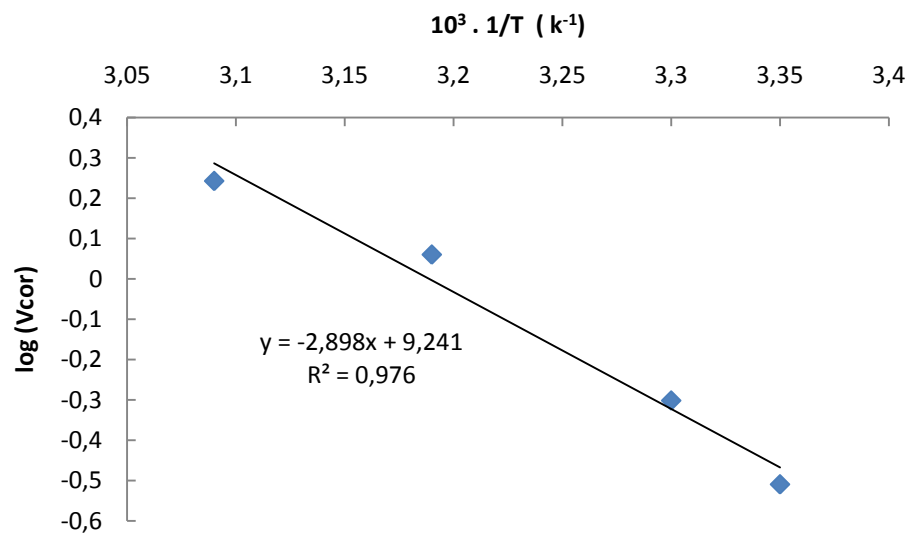


Figure III.16.a: Droites d'Arrhenius de la dissolution de l'acier dans HCl (1 M) à différentes températures en absence d'inhibiteur (huile).

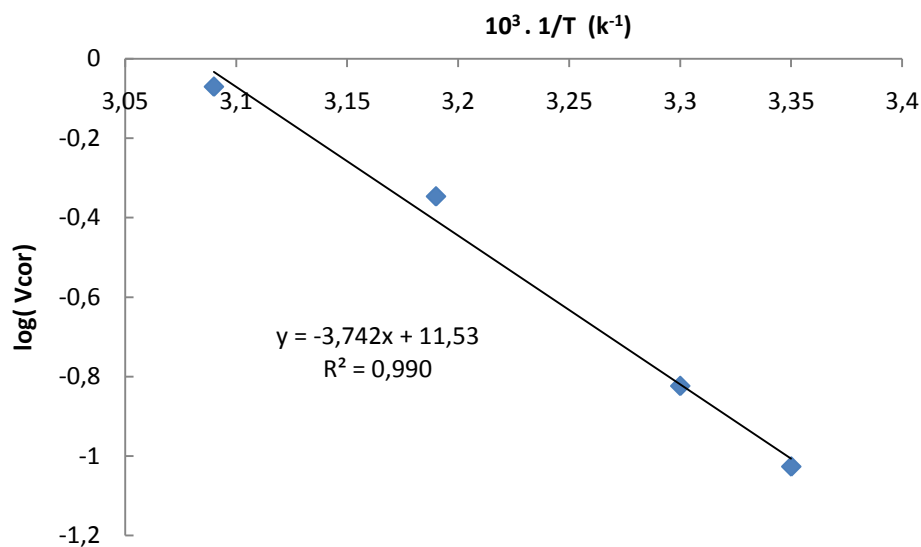


Figure III.16.b: Droites d'Arrhenius de la dissolution de l'acier dans HCl (1 M) à différentes températures en présence d'inhibiteur (huile).

Le tracé $\log(V_{cor})$ en fonction de l'inverse de la température de la solution de HCl 1M sans et avec l'ajout de l'huile essentielle de la plante donne une droite linéaire (figure III.16.a et b). La pente de cette droite donne la valeur de $-\frac{E_a}{2,303 R}$.

En absence de l'huile, l'énergie d'activation (E_a) qui est de l'ordre de $55,53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Et qui représente la barrière énergétique que doit franchir un inhibiteur pour qu'il s'adsorbe sur la surface de la plaque.

En présence d'inhibiteur, l'énergie d'activation E_{ai} est de l'ordre de $71,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'augmentation des valeurs de l'énergie d'activation en présence de l'huile implique que l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier est due à des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles).

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_{ai}) ou non (E_a) [10].

Il distingue :

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

2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). Gomma rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces [11].

Putilova et Coll. Considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [12].

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

Donc on peut dire que la valeur de l'énergie d'activation avec l'huile confirme ce nous avons trouvé par ΔG°_{ads} , montrant que l'adsorption chimique sur la surface de l'acier est plus dominante que physique.

III.4.10. L'enthalpie et l'entropie d'adsorption

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, et ce selon l'équation suivante [6] :

$$V_{cor} = \left(\frac{RT}{N_h}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{ads}}{R}\right) \quad \text{III.5}$$

Où V_{cor} : la vitesse de la réaction ; ΔH_{ads} : l'enthalpie d'adsorption (J.mole^{-1}) ; ΔS_{ads} : l'entropie d'adsorption ($\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ; R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ; T : température du milieu (K) ; N : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ molécule.mole}^{-1}$) et h : constante de Plank ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.sec.mole}^{-1}$).

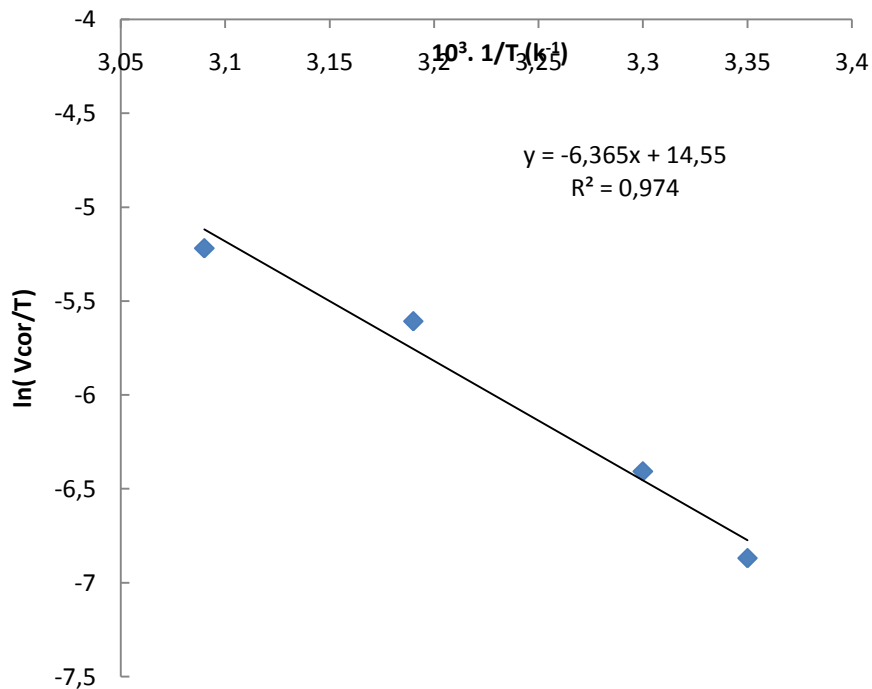


Figure III.17.a: Variation de $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de l'huile.

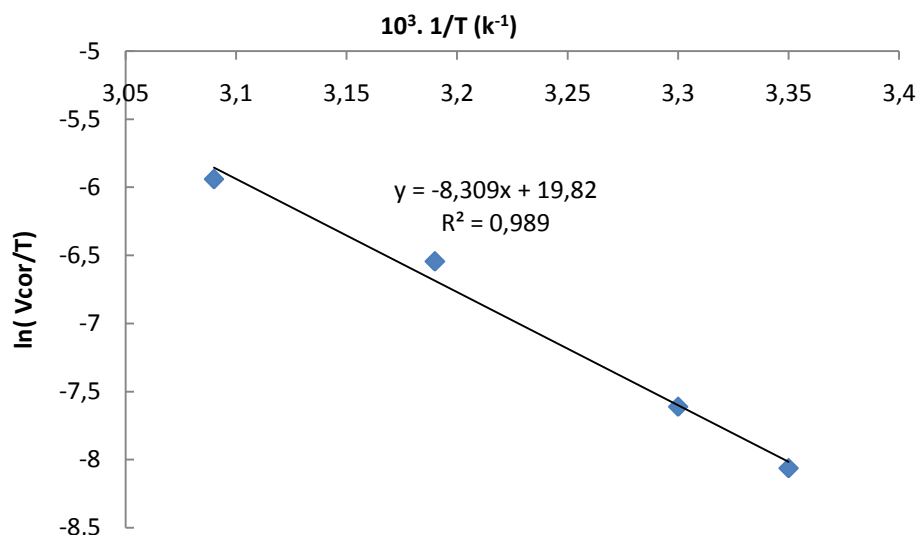


Figure III.17.b: Variation de $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de l'huile.

Les figures III.17.a et b illustrent la variation du $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et avec l'ajout de l'huile essentielle de la plante (1,5 g/l). Les droites obtenues ont une pente égale à $-(\frac{\Delta H_{ads}}{R})$ et une ordonnée à l'origine égale à $\ln(\frac{R}{Nh}) + \frac{\Delta S_{ads}}{R}$. Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_{ads} et ΔS_{ads} . Les valeurs des enthalpies ΔH_{ads} et des entropies ΔS_{ads} sont données dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Enthalpie et entropie d'activation pour l'acier dans HCl 1 M en absence et en présence d'huile.

	ΔH_{ads}° (KJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S_{ads}^{\circ}$ (J mole ⁻¹ .k ⁻¹)
Sans huile	52,69	76,61
Avec huile	69,14	32,76

- Les signes positifs des enthalpies ΔH_{ads}° reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.
- Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_{ads}° montrant la diminution de désordre lors de l'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier.

III.5.Références

- [1]: JB. Harborne. Phytochemical Methods. A guide to modern techniques of plant analysis, Chapman & Hall, London (1998).
- [2]: J. Volak. J. Stodola. Planets medicinal, Grund
- [3]: I.E. Gilderne, F.R. Hoffman. "les huiles essentielles". Tome I, édition schemmal. (1912).
- [4]: Bruneton, 1999.
- [5]: O. Radovico, Proc. 7th the European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990). p.330
- [6]: G.G. LEITAO. S.G. LEITAO. W. VILAGAG. Quick preparative separation of natural Naphthopyranones with antioxidant activity by high-speed counter-current chromatography. Z. Naturforsch. J., **57**, (2002), 1051-1055.
- [7]: F.M. Donahue, K. Nobe, J. Electrochem. Soc. (1965). 112, 886
- [8]: G. Banerjee, S.N. Malhotra, Corrosion, (1992).48, 10
- [9]: G.K. Gomma, Mat. Chem. Phys. 55, 131 (1998).
- [10]: A. Singh, I. Ahmad. V. K. Singh. M. A. Quraishi, *J Solid State Electrochem*, 15 (2011) 1087–1097.
- [11]: S.Y. WANG WU J.H., F. SHYUR L. H. KUO L. and S.T. CHANG, Antioxidant activity of Abietane-Type Diterpenes from heartwood of *Taiwania cryptomerioides* Hayata, *Holzforschung*, (2002), 56.
- [12]: L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New-York, (1960). 196.

Conclusion
Générale

Conclusion générale

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Cependant la plupart de ces composés sont des substances chimiques synthétiques qui peuvent être coûteuses et dangereuses pour les êtres humains et l'environnement.

Les extraits de substances naturelles, riches en sources de composés organiques naturels, se sont montrés efficaces comme inhibiteurs de corrosion pour de nombreux métaux et alliages. Ils représentent donc un moyen de remplacement possible des inhibiteurs organiques actuellement utilisés.

L'objet de notre travail est porté sur l'identification qualitative de substances organiques trouvant dans la plante de Schinus molle par différentes méthodes (par des tests phytochimique et par l'activité antioxydante) et l'utilisation de l'huile de cette plante afin d'offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1 M.

Les tests phytochimique de l'extrait de SM montrent que la plante riche en quantités importantes de substances organiques azotés et parfois oxygénés. Ces substances généralement sont hétérocycliques aromatiques tel que : Tanins, Saponoside, Alcaloïdes, Flavonoïdes. Pour ces raisons nous avons essayé de l'utiliser comme un inhibiteur de corrosion dans des milieux agressifs, car ces substances ont une capacité de l'activité antioxydant.

L'obtention de l'huile essentielle de la partie aérienne de la plante de Schinus Molle a été accomplie par hydro-distillation à l'aide d'un dispositif de type cleverger. Une quantité de l'huile importante a été récolté, indiquant la présence de ces substances organiques.

Concernant l'activité antioxydante, nous avons étudié le pouvoir antioxydant de la plante SM par la capacité de piégeage de radical DPPH•.

La comparaison IC_{50} de l'extrait méthanolique de la plante testé par rapport l'acide ascorbique et l'acide gallique, montre que la plante SM possède une activité antioxydante très importante. A cet effet, nous pouvons dire que la plante de SM est riche en Phénols Totaux et en Flavonoïdes.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'huile essentielle s'est articulée autour de deux axes principaux : Le premier consiste à déterminer l'efficacité inhibitrice de l'huile à différentes concentration vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl. La deuxième partie est consacrée sur l'effet de la température du milieu d'immersion. Cette étude effectuée pour une concentration de 1,5 g/L a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration de l'huile de Schinus Molle montrent que la courbe de la variation de la vitesse de corrosion de l'acier diminue avec en l'augmentation de la concentration de l'huile. Une efficacité maximale est obtenue de l'ordre de 70 % pour une concentration de 1,5 g/l.

L'augmentation de la température permettant de la disparition partielle de la couche formée et permettant l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat ce qui conduit à la dissolution de l'acier.

L'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique suit l'isotherme de Langmuir. La valeur négative de (ΔG) indiquant le processus d'adsorption est spontané.

La variation de la température du milieu nous a permis, tout d'abord, de quantifier plusieurs paramètres thermodynamiques, à savoir, les énergies d'activation E_a , les enthalpies d'activation (ΔH_{ads}°) et les entropies d'activation (ΔS_{ads}°).

L'énergie d'activation (E_a) du processus qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur ce qui montre que l'adsorption physique plus dominante que chimisorption ce qui permet à dire que l'adsorption se fait par des liaisons de Van Der Wals (liaisons faible).

La valeur positive de l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) montrant que le phénomène d'adsorption est un processus endothermique entre les molécules de l'huile essentielle de SM et la surface de l'acier.

La valeur négative et élevée de l'entropie d'adsorption (ΔS_{ads}) indique que la fixation de ces molécules est ordonnée.

D'après les interprétations, nous pouvons dire, que la formation de la couche de l'huile empêche ou retarde la dissolution de l'acier formant une barrière non poreuse entre l'électrolyte et le substrat (acier).

En fin nous souhaiterons que cette étude contribue d'une manière ou d'une autre à la valorisation des produits naturel en tant qu'inhibiteurs biodégradables, ces derniers présentent un intérêt économique important à l'heure où les inhibiteurs organique synthétisés sont toxiques et très couteux.

Perspectives

- 1- Notre perspective d'identifier les différents composés qui existent dans la plante de Schinus Molle par des analyses complémentaires telles que HPLC couple au CPG.
- 2- L'utilisation les extraits naturels (huiles essentielles) pour la protection contre la corrosion dans les peintures industrielles. Ils permettraient de supprimer les métaux lourds tels que le zinc présents dans les additifs actuels et leur dissémination progressive dans l'environnement.