

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique



Université Dr Moulay Tahar de Saïda

Faculté des sciences

Département de chimie

Mémoire de : Master

Spécialité : Chimie Organique

Option : Matériaux Organiques

Thème :

*L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par  
les huiles essentielles en milieu acide sulfurique*

Présenté par : M<sup>elle</sup> Ziani Fatma  
M<sup>elle</sup> Benyahia Meriem

Soutenu le : 22/06/2014

Devant le jury composé de :

Président	M <sup>r</sup> M. Makhlofia	Maître de conférences	Université de Saïda
Examineur	M <sup>r</sup> H. Ouici	Maître de conférences	Université de Saïda
Examineur	M <sup>r</sup> A. Guendouzi	Maître assistant	Université de Saïda
Encadreur	M <sup>r</sup> N. Ghali	Maître de conférences	Université de Saïda

## *Remerciements*

*Nous tiens tout d'abord à remercions Dieu, le tout-puissant de nous  
avoir donnée la volonté pour réaliser ce travail.*

*Ensuite nous remercions chaleureusement nos très chers parents  
qui nous ont tout donné pour qu'on puisse arriver à ce niveau.*

*Nous tenons également à remercier plus particulièrement :*

*Notre encadreur Mr N.GHALI.*

*Tous les professeurs du département de CHIMIE, à qui l'on doit  
tous*

*le respect.*

*Tous les membres du jury, d'avoir accepté de porter un jugement  
sur*

*ce travail.*

*Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont  
contribué de près ou lion*

*A l'élaboration de ce mémoire.*

# ***DEDICACE***

*Ce mémoire est dédié à mes parents,*

*Mes frères (Abdelkader, Bouziene)*

*Mes sœurs (Saàdia, Fatima, Badria, Wassila, Amel)*

*A ma famille*

*Mes amis et collègues (Fatiha, Nadia, Nacira, Asma, Nawel, Latifa)*

*A Ahmed*

*Je tiens à leur exprimer l'assurance de mes sentiments  
respectueux et dévoués pour leurs aides lors de la réalisation de ce  
mémoire et pour le soutien moral et financier qu'ils n'ont cessé de  
m'apporter durant ces années  
de travail*

*Benyahia Meriem*

# ***DEDICACE***

*Ce mémoire est dédié à mes parents,*

*Mes frères (Mohamed ridda, Boubaker, Merzoug et Ben oumer)*

*Mes sœurs (Fatiha, Nadia, Didem, Sabah, Nadjiha)*

*A ma famille*

*Mes amis et collègues (Bakhta, Meriem, Wahiba, Meriem, et*

*Halima)*

*Je tiens à leur exprimer l'assurance de mes sentiments  
respectueux et dévoués pour leurs aides lors de la réalisation de ce  
mémoire et pour le soutien moral et financier qu'ils n'ont cessé de  
m'apporter durant ces années  
de travail.*

*Ziani Fatima*

# SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : généralité sur la corrosion des métaux</b>	
<b>I.1. Définition de la corrosion</b> .....	<b>4</b>
<b>I.2. Différents modes de corrosion</b> .....	<b>5</b>
I.2.1. Corrosion chimique.....	<b>5</b>
I.2.2. Corrosion bactérienne.....	<b>5</b>
I.2.3. Corrosion électrochimique.....	<b>5</b>
<b>I.3. Différentes formes de la corrosion</b> .....	<b>6</b>
I.3.1. Corrosion généralisée ou uniforme.....	<b>6</b>
I.3.2. Corrosion localisée.....	<b>6</b>
I.3.2.1. Corrosion inter granulaire.....	<b>6</b>
I.3.2.2. Corrosion caverneuse.....	<b>6</b>
I.3.2.3. Corrosion galvanique.....	<b>6</b>
I.3.2.4. Corrosion par piqûres.....	<b>6</b>
I.3.2.5. Corrosion sous contrainte.....	<b>6</b>
<b>I.4. Facteurs de la corrosion</b> .....	<b>7</b>
I.4.1. Facteurs définissant le mode d'attaque (facteurs liés au milieu).....	<b>7</b>
I.4.2. Facteurs liés au métal.....	<b>7</b>
I.4.3. Facteurs dépendants du temps.....	<b>7</b>
I.4.4. Autres facteurs.....	<b>7</b>
I.4.4.1. Effet de la température.....	<b>7</b>
I.4.4.2. Effet de l'acidité.....	<b>7</b>
<b>I.5. Importance économique de la corrosion</b> .....	<b>7</b>
<b>I.6. Réaction de corrosion</b> .....	<b>8</b>
<b>I.7. Corrosion du fer</b> .....	<b>9</b>
I.7.1. Corrosion du fer en milieu aqueux.....	<b>9</b>
I.7.2. Corrosion dans des milieux acides.....	<b>10</b>
I.7.2.1. En milieu aéré acide.....	<b>10</b>
I.7.2.2. En milieu non aéré acide.....	<b>10</b>
<b>I.8. Diagramme de Pourbaix du fer</b> .....	<b>10</b>
<b>I.9. Inhibiteur de corrosion</b> .....	<b>12</b>
I.9.1. Généralité.....	<b>12</b>
I.9.2. Définition.....	<b>13</b>
I.9.3. Propriétés.....	<b>13</b>
I.9.4. Utilisation industrielles courantes.....	<b>13</b>
I.9.5. Classement des inhibiteurs.....	<b>14</b>
I.9.5.1. Par domaine d'application.....	<b>15</b>
I.9.5.1.1. Inhibiteurs organiques.....	<b>15</b>
I.9.5.1.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	<b>15</b>

I.9.5.2. Par réaction partielle.....	15
I.9.5.2.1. Inhibiteurs anodiques.....	16
I.9.5.2.2. Inhibiteurs cathodiques.....	16
I.9.5.2.1. Inhibiteurs mixtes.....	16
I.9.5.3. Par mécanisme réactionnel.....	16
I.9.5.3.1. Mécanismes d'action électrochimique.....	16
I.9.5.2. Mécanismes d'action interrassiale.....	17
I.9.5.3.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	17
<b>I.10. Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion.....</b>	<b>18</b>
I.10.1. Gravimétrie.....	18
I.10.2. Mesure du potentiel de corrosion.....	18
I.10.3. Courbes de polarisation.....	18
<b>I.11. Références.....</b>	<b>22</b>

## **Chapitre II : Présentation de deux matières végétales étudiées : Armoise blanche et Noyaux d'olives**

<b>II.1. Huiles essentielles.....</b>	<b>25</b>
II.1.1. Définition.....	25
II.1.2. Composition chimique des huiles essentielles.....	25
<b>II.2. Le mode d'extraction.....</b>	<b>26</b>
II.2.1. Hydro-distillation.....	26
II.2.2. Extraction par fluide supercritique (SFE).....	27
<b>II.3. Généralité sur le genre Artémisia.....</b>	<b>27</b>
II.3.1. Définition.....	27
II.3.2. Répartition géographique.....	28
II.3.2.1. Dans le monde.....	28
II.3.2.2. En Algérie.....	28
II.3.3 Armoise blanche.....	28
II.3.3.1. Descriptions de la plante.....	28
II.3.3.2. Séchage de la plante.....	29
<b>II.4. Huiles essentielles de l'armoise blanche.....</b>	<b>30</b>
II.4.1. Constituants chimiques des HE de l'armoise blanche.....	30
<b>II. 5. Noyaux d'olives.....</b>	<b>32</b>
II.5.1. Composition des noyaux d'olives.....	32
II.5.2. Domaines d'utilisation.....	33
<b>II.6. Références.....</b>	<b>35</b>

## **Chapitre III : Matériaux, techniques et résultats expérimentaux**

<b>III.1. Matériel et méthodes.....</b>	<b>39</b>
III.1.1. Matériel végétale .....	39
III.1.2. Extraction des huiles essentielles.....	40
III.1.3. Matériau utilisé.....	41

III.1.4. Préparation des solutions.....	41
III.1.5. Cellule électrochimique et électrode.....	42
III.1.6. Courbes de polarisation.....	42
III.1.7. Dispositif expérimental de corrosion.....	43
III.1.8 Mesure de perte de masse.....	43
<b>III.2. Résultats et discussions.....</b>	<b>43</b>
III .2.1. Application des l'extraits aqueux d'inhibition de corrosion d'un acier C38 en milieu acide sulfurique 1M.....	43
III.2.1.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier.....	43
III.2.1.2. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier.....	45
III.2.1.3. Variation de potentiel (Ecor) et l'intensité de corrosion (icor) de l'acier.....	46
III.2.1.4. Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	48
III.2.1.5. Effet de la température du milieu.....	50
III.2.1.6. Loi d'Arrhenius.....	51
III.2.1.7. L'enthalpie et l'entropie d'adsorption.....	53
<b>III.3. Etude comparative.....</b>	<b>56</b>
<b>III.4. Identification chimique des extraits par la méthode phytochimique.....</b>	<b>57</b>
III.4.1. Criblage phytochimique.....	58
III.4.2. Mode de préparation des extraits.....	58
III.4.2.1 Infusion.....	58
III.4.2.2. Macération.....	59
III.4.3. Synthèses de la phytochimie qualitative .....	59
III.4.3.1. Tanins.....	59
III.4.3.2 Saponosides .....	60
III.4.3.3 Flavonoïdes.....	61
III.4.3.4 Glucosides.....	62
III.4.3.5 Anthracénosides.....	62
III.4.3.6 Alcaloïdes.....	63
III.4.3.7 Antraquinones.....	64
<b>III.5. Références.....</b>	<b>66</b>
Conclusion générale.....	68

# **LISTE DES FIGURE**

## **Chapitre I**

Figure I.1 : schémas du phénomène de corrosion.....	<b>4</b>
Figure I.2 : Diagramme de Pourbaix du fer.....	<b>12</b>
Figure I.3. Classement des inhibiteurs de corrosion.....	<b>14</b>
Figure I.4 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	<b>16</b>
Figure I.5 : Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel (coordonnées semi-logarithmique) et des droites de Tafel.....	<b>21</b>

## **Chapitre II**

Figure II.1 : Montage d' hydro-distillation.....	<b>26</b>
Figure II.2: Armoise blanche.....	<b>29</b>
Figure II.3 : Molécule . $\beta$ -Thujone .....	<b>32</b>
Figure II.4 : Section transversale et composition physique de l'olive .....	<b>33</b>

## **Chapitre III**

Figure III.1 : Noyaux d'olives (a) et armoise (b) : Séchés et broyés .....	<b>40</b>
Figure III.2: Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles de noyaux d'olives et de l'armoise par la méthode d'hydro-distillation.....	<b>40</b>

Figure III.3: Huiles essentielles de noyaux d'olives (a) et de l'armoise (b).....	41
Figure III.4: Dispositif de mesures électrochimiques.....	42
Figure III.5 : Dispositif expérimental de corrosion.....	43
Figure III.6 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'huile essentielle de l'armoise. Temps d'immersion : 24h. Solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M.T = 25 °C .....	44
Figure III.7 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile essentielle : de l'armoise et de noyaux d'olives. Temps d'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M: 24 h. T = 25 °C.....	46
Figure III.8. Evolution des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M sans et avec addition de l'extrait de l'armoise (1,5 g/l) ou de noyaux d'olives (2 g/l). Balayage : 10 mV.S <sup>-1</sup> .....	47
Figure III.9 : isotherme d'adsorption de Langmuir (C <sub>inh</sub> / en fonction C <sub>inh</sub> ) de l'huile essentielle de l'armoise (a) et de noyaux d'olives (b). Temps d'immersion : 24h et T = 25°C.....	49
Figure III.10 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M. Concentration de l'huile essentielle = 1,5g/l pour t <sub>im</sub> = 24h.....	50
Figure III.11.a : Courbe d'Arrhenius de log (V) en fonction de la température du milieu sans huile essentielle. ....	51
Figure III.11.b : Courbe d'Arrhenius de log (V) en fonction de la température du milieu avec l'huile essentielle de l'armoise (1,5g/l). ....	52
Figure III.12.a : Courbe de ln ( V <sub>cor</sub> /T) en fonction (1/T) de l'acier immergé dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M pendant 24h, (a) : sans l'ajout de huile.....	54
Figure III.12.b : Courbe de ln ( V <sub>cor</sub> /T) en fonction (1/T) de l'acier immergé dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M pendant 24h, avec l'ajout de l'huile essentielle de l'armoise (1,5g/l).....	54
Figure III.12.c : Courbe de ln (V <sub>cor</sub> /T) en fonction (1/T) de l'acier immergé dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M pendant 24h, avec l'ajout de l'huile essentielle de noyaux d'olives (2 g/l). ....	55
Figure III.13: Mise en évidence de tanins.....	59
Figure III.14: Mise en évidence des saponosides.....	60

Figure III.15: Mise en évidence des Saponosides.....	61
Figure III.16: Mise en évidence des Flavonoïdes.....	61
Figure III.17: Mise en évidence des Glucosides.....	62
Figure III.18: Mise en évidence des Anthracénosides.....	63
Figure III.19: Mise en évidence des Alcaloïdes.....	64
Figure III.20: Mise en évidence des Anthraquinones .....	64

# **LISTE DES TABLEAUX**

## **Chapitre II**

Tableau II.1 : Commercial des huiles essentielles de l'armoise blanche.....	<b>30</b>
Tableau II.2 : la composition chimique de l'huile essentielle de l'armoise blanche est donnée par un chromatographe en phase gazeuse. ....	<b>31</b>
Tableau II.3 : Composition chimique des différents composants d'olive .....	<b>33</b>

## **Chapitre III**

Tableau III.1 : Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique).....	<b>41</b>
Tableau III.2: Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'extrait de l'armoise et de noyaux d'olives à différentes concentration. Temps d'immersion dans la solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M est de 24h à T = 25°C,.....	<b>43</b>
Tableau III.3 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'huile essentielles de l'armoise. Temps d'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M est fixé à 24 h à T= 25 °C.....	<b>45</b>
Tableau III.4 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle ( de l'armoise et de noyau d'olive) sur la surface de l'acier à différentes concentrations. Temps d'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M : 24 h à	

25°C.....

**49**

Tableau III. 5 : Variation de l'énergie d'activation de l'huile essentielle(Ea) (armoïse (1,5 g/l) et noyaux d'olives (2 g/l)) sur la surface de l'acier à différentes températures pour  $t_{im} = 24$  h. ....

**52**

Tableau III.6 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle (armoïse (1,5 g/l) et noyaux d'olives (2 g/l)) sur la surface de l'acier à différentes températures pour  $t_{im} = 24$  h .....

**55**

Tableau III.7 Criblage phytochimique de l'extrait de noyaux d'olives et de l'armoïse blanche.

**65**

## Résumé :

L'effet de l'addition de l'huile essentielle de l'armoise blanche et de noyaux d'olives sur la corrosion de l'acier C38 en milieu  $H_2SO_4$  1M à 25°C a été réalisé à l'aide de deux méthodes : gravimétrie et électrochimique. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de corrosion diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de l'huile ajoutée pour les deux cas et se stabilise à partir d'une valeur de 1,5 g/l et de 2g/l respectivement pour l'huile de l'armoise et de noyaux d'olives. A cet effet l'efficacité inhibitrice de la corrosion atteint une valeur maximale d'environ 40 % après l'ajout de l'huile de l'armoise et d'environ 44 % après l'ajout de l'huile de noyaux d'olives après un  $t_{im} = 24$  h. Les résultats obtenus de potentiels et de l'intensité de corrosion confirment ce qu'on a trouvés par la méthode gravimétrie, par l'augmentation de potentiel et par la diminution de l'intensité de corrosion pour les deux cas.

L'augmentation de la température du milieu à 50 °C détruit la couche formée, ce qui diminue l'efficacité inhibitrice de corrosion pour les deux cas. Une interaction électrostatique (adsorption physique) plus dominante que l'adsorption chimique est mise en évidence entre les molécules chargées de l'huile et la surface de l'acier pour les deux cas. D'après les résultats des paramètres thermodynamique obtenus ( $\Delta G_{ads}$ ,  $\Delta H_{ads}$ ,  $\Delta S_{ads}$ ) indiquent la formation d'une couche protectrice et insoluble qui contient généralement des composés hétérocycliques azotés et oxygénés. Ces composés sont confirmés par les présences des alcaloïdes, flavonoïdes, saponosides et anthraquinones par la méthode de phytochimie.

# **Introduction**

## **Introduction**

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce, soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion).

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables que l'utilisation d'inhibiteurs organiques a été largement choisie au cours de cette dernière décennie.

La demande grandissante de l'utilisation d'inhibiteurs incite de nombreuses entreprises à s'engager sur ce marché. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protection métallique et environnement.

La production et la commercialisation de nouveaux inhibiteurs de corrosion destinés aux secteurs industriels suivants : Peintures et Revêtements, Huiles et Lubrifiants, Détergents, Encres, Bâtiment.

L'inhibiteur testé dans notre étude, sont à base des huiles essentielles de l'armoise et des noyaux d'olives.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale sur la corrosion et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, ainsi que les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.

Nous présentons dans le second chapitre généralité sur les huiles essentielles et les modes d'extractions des deux extraits qui nous étudie et leurs compositions chimiques.

Le troisième chapitre comporte deux parties essentielles. La première partie est consacrée à l'optimisation de la concentration ajout de l'huile essentielle de l'armoise et de noyaux d'olives dans la solution de  $H_2SO_4$  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 l'armoise et noyaux d'olives.

Dans la deuxième partie, consiste à réaliser un criblage des principales familles chimiques présentes dans l'extrait de noyaux d'olives et de l'armoise, 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.

# **Chapitre I :**

## ***Généralité sur la corrosion des métaux***

### I.1. Définition de la corrosion [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 interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement comme suit dans la Figure I.1.

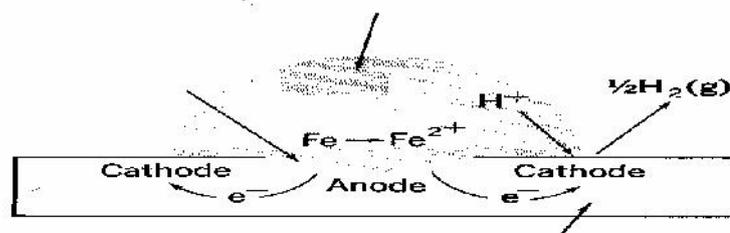


Figure I.1 : schémas du phénomène de corrosion

## I.2. Différents types de corrosion

Les modes d'agressivité des matériaux métalliques sont regroupés en :

### I.2.1. 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<sub>4</sub>) 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.2.2. 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<sub>2</sub>S 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 [2].

### I.2.3. Corrosion électrochimique [2]

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. 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<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>... .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. Différentes formes de la corrosion**

#### **I.3.1. Corrosion généralisée ou 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].

#### **I.3.2. Corrosion localisée [6]**

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis-à-vis de lui un comportement sélectif.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétérophase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou la température).

##### **I.3.2.1. 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.3.2.2. 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.3.2.3. 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.3.2.4. 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.3.2.5. 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.4. Facteurs de la corrosion**

Trois groupes de facteurs sont susceptibles d’agir sur le processus de corrosion sont :

##### **I.4.1. 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.4.2. 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 du métal, la tendance à la passivation, les contraintes résiduelles internes et la nature du produit de corrosion.

##### **I.4.3. 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.4.4. Autres facteurs**

###### **I.4.4.1. 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.4.4.2. 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 modifié 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 a plusieurs disciplines : l’électrochimie, la thermodynamique, la cinétique, et la métallurgie.

#### **I.5. Importance économique de la corrosion [1]**

La corrosion touche la plupart des domaines de l’économie. Dans un pays comme la Suisse, le cout 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 porteuse, 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 gain 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.

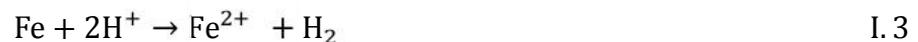
La diversité des coûts rend toute estimation difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants élevés. De plus, la corrosion des matériaux gaspille des matières premières et, indirectement, de l'énergie.

### I.6. 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 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 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et de phases amorphes

du FeOOH, ainsi qu'une partie extérieure poreuse, principalement constituée de lépidocrocite ( FeOOH) et de goethite ( FeOOH).

## I.7. Corrosion du fer

### I.7.1. 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, Ox est l'oxydant,  $M^{n+}$  un ion métallique et Red 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 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 :



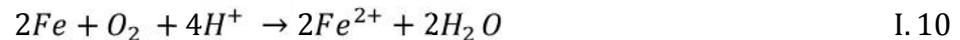
En solution aqueuse, un équilibre électrochimique peut mettre en jeu des protons  $H^+$ . Le potentiel électrochimique d'un tel système va donc dépendre de la concentration en  $H^+$ , c'est à dire du pH. On représente cette dépendance à travers des diagrammes E– pH ou diagrammes de Pourbaix [13].

### I.7.2. 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 pré-existante [14]. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

#### I.7.2.1. En milieu aéré acide

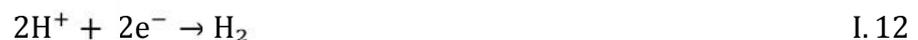
Le couple intervenant est le couple  $O_2/H_2O$ .



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

#### I.7.2.2. 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.8. Diagramme de Pourbaix du fer [15]

Sur un diagramme d'E-pH, On regroupe, Sous forme graphique. 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.

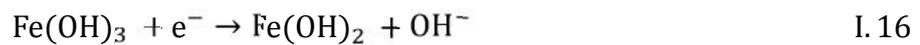
Ces diagramme de potentiel –pH appelés diagrammes de pourbaix permettent de localiser des zones de corrosion. D'immunité et de passivité d'un métal en fonction du pH du milieu et du potentiel pris par un métal ou imposé. Pour étudier la corrosion du fer. Il est intéressant de considérer son diagramme de Pourbaix

Pourbaix a inventorié toutes les réactions chimiques et électrochimiques pouvant se produire entre un métal et l'eau. Et a définies 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 :



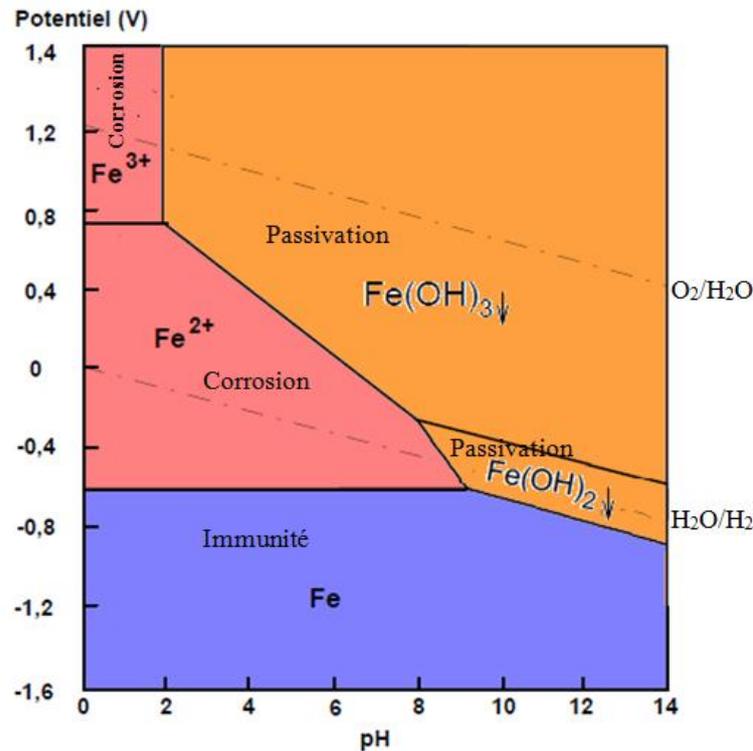
Les réactions qui dépendent du potentiel, par exemple :



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

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

Le diagramme de Pourbaix du fer est représenté sur la figure I.2 (pour des activités de  $10^{-6}\text{M}$ )



**Figure I.2 :** Diagramme de Pourbaix du fer

Le diagramme Pourbaix du fer montre clairement les trois zones différentes. Un produit soluble se forme dans certaines conditions d'activités et en milieu acide. 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.

## I.9. Inhibiteur de corrosion

### I. 9.1. Généralité

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].

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 autres de l'inhibition dans le domaine 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 autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [17].

### **I.9.2. Définition**

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

### **I.9.3. Propriétés [18]**

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.9.4. Utilisation industrielles courantes [19]**

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).

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

### I.9.5. 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) [19, 23, 34]. 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 [19].

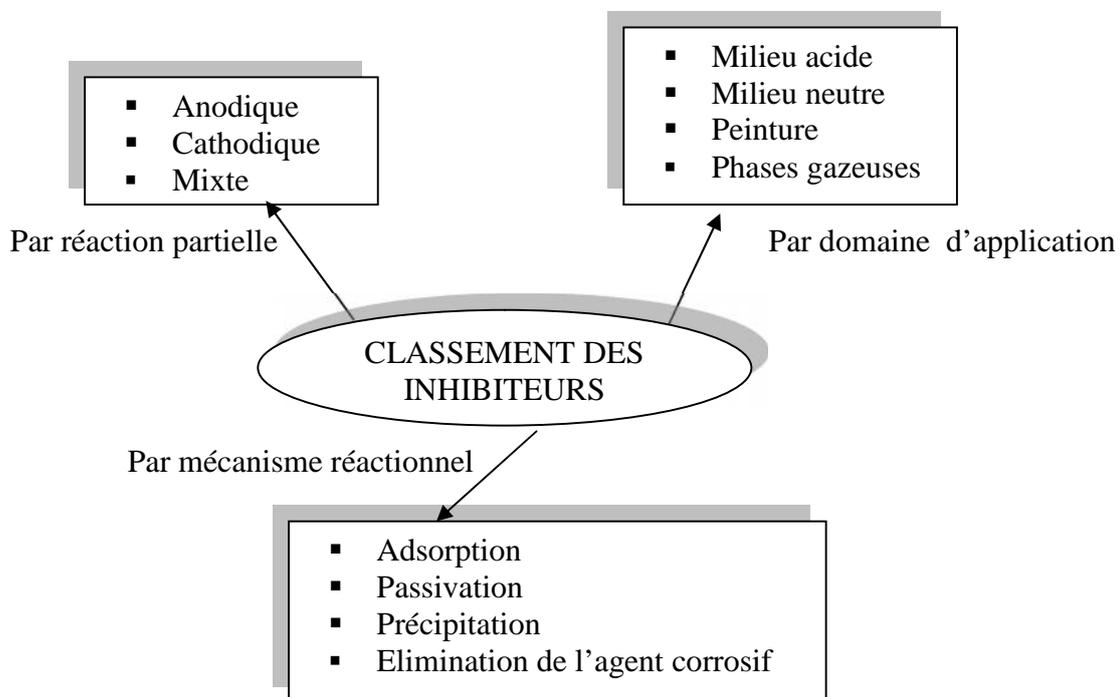


Figure I.3. Classement des inhibiteurs de corrosion.

### **I.9.5.1. Par domaine d'application [20]**

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 inorganiques (minéraux).

#### **I.9.5.1.1. Inhibiteurs organiques [20]**

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 (-NH<sub>2</sub>), hydroxyle (-OH), mercaptan (-SH), phosphorâtes (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), sulfonâtes (-SO<sub>3</sub>H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

#### **I.9.5.1.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [20, 23].

### **I.9.5.2. 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) [21].

#### I.9.5.2.1. Inhibiteurs anodiques [21]

Les inhibiteurs anodiques diminuent l'intensité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif.

#### I.9.5.2.2. Inhibiteurs cathodiques [21]

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent l'intensité 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.9.5.2.3. Inhibiteurs mixtes

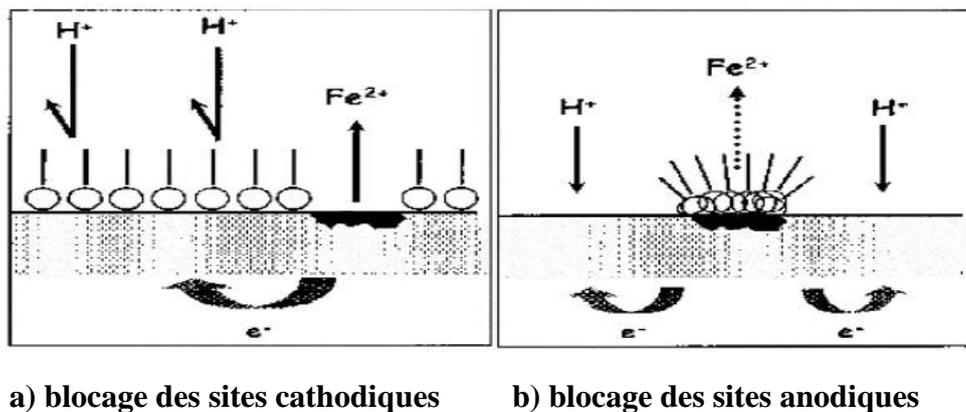
Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [1].

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 [19,20].

#### I.9.5.3. Par mécanisme réactionnel

##### I.9.5.3.1. Mécanismes d'action électrochimique

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, [21] 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 les deux (figure I.4).



**Figure I.4 :** Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

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 profonde.

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.9.5.3.2. Mécanismes d'action interrassiale**

#### **I.9.5.3.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique [22]**

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 ( $E_{cor}$ ) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré.

La 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 représenté par les isothermes classiques suivant :

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

### **I.10. Méthodes 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 électrochimiques ou non.

#### **I.10.1. Gravimétrie [24]**

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  $m$  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. Parmi ces méthodes, on peut citer les quatre suivantes :

#### **I.10.2. Mesure du potentiel de corrosion**

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [24].

#### **I.10.3. Courbes de polarisation [25]**

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique, consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon soumis à une rampe de potentiel qui évolue lentement et de manière linéaire par rapport son état d'équilibre.

A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant d'intensité ( $i$ ) à travers l'électrode métallique. Son état stationnaire est modifié et sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes  $E = f(i)$  ou  $(i = f(E))$  constituent les courbes de polarisation. Ces courbes permettent de déterminer le potentiel et l'intensité de corrosion, par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel. Les courbes de polarisation ont

été tracées à une vitesse de balayage de 1 mV/s dans l'intervalle de potentiel de -800 à -200 mV après le temps d'immersion de 24h dans les milieux d'essais (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M) à 25°C.

▪ **Transfert de charges [26]**

Dans la situation où les réactions opérant à l'électrode sont limitées par le transfert de charges, l'équation de Butler-Volmer (I.19) donne une relation entre la surtension  $\eta$  étant définie comme l'écart entre le potentiel appliqué au système  $E$  et sa valeur à l'équilibre  $E_{cor}$  et l'intensité de courant  $i$  :

$$i(\eta) = i_a + i_c = i_{cor} \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right] \quad \text{I.19}$$

où  $n$  : nombre d'électrons mis en jeu

$i$  : intensité de courant global (A.cm<sup>-2</sup>)

$\alpha$  : coefficient de transfert électronique ( $0 < \alpha < 1$ )

$\eta$  : surtension appliquée à l'électrode (V)

$i_{cor}$  : intensité de courant de corrosion (A.cm<sup>-2</sup>)

$R$  : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$T$  : température (K)

$F$  : constante de Faraday (96450 C)

L'intensité de courant  $i$  est la somme de l'intensité de courant partiel anodique  $i_a$  et de la l'intensité de courant partiel cathodique  $i_c$ . Par convention, l'intensité de courant anodique est positive ( $i_a > 0$ ), et l'intensité de courant cathodique négative ( $i_c < 0$ ).

On peut introduire dans l'équation I.19, les coefficients de Tafel anodique  $b_a$  et cathodique  $b_c$  définis comme suit :

$$b_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad \text{et} \quad b_c = \frac{RT}{(1-\alpha)n F} \quad \text{I.20}$$

On obtient ainsi :

$$i(\eta) = i_{cor} \left[ \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right) \right] \quad \text{I.21}$$

▪ **Représentation de Tafel [27]**

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques  $i_{cor}$ ,  $b_a$  et  $b_c$ , une représentation logarithmique de la densité de courant est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de  $i$  et la surtension  $\eta$ , lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée. Dans ce cas, les coefficients de Tafel anodique et cathodique peuvent être définis selon les relations I.22 :

$$b_a = \frac{d\eta}{d \ln i_a} \quad \text{et} \quad b_c = \frac{d\eta}{d \ln i_c} \quad \text{I.22}$$

Quand la valeur absolue de la surtension est suffisamment grande, l'un des deux processus, anodique ou cathodique, domine l'autre. L'équation I.21 devient alors, pour le domaine anodique :

$$i(\eta) = i_{cor} \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) \quad \text{I.23}$$

Le logarithme donne :

$$\ln i(\eta) = \ln i_{cor} + \frac{\eta}{b_a} \quad \text{I.24}$$

En passant au logarithme de base dix, on obtient :

$$\log |i(\eta)| = \log |i_{cor}| + \frac{\eta}{2,303 b_a} \quad \text{I.25}$$

De façon analogue, pour le domaine cathodique, la relation qui relie le logarithme de la densité de courant à la surtension est définie par :

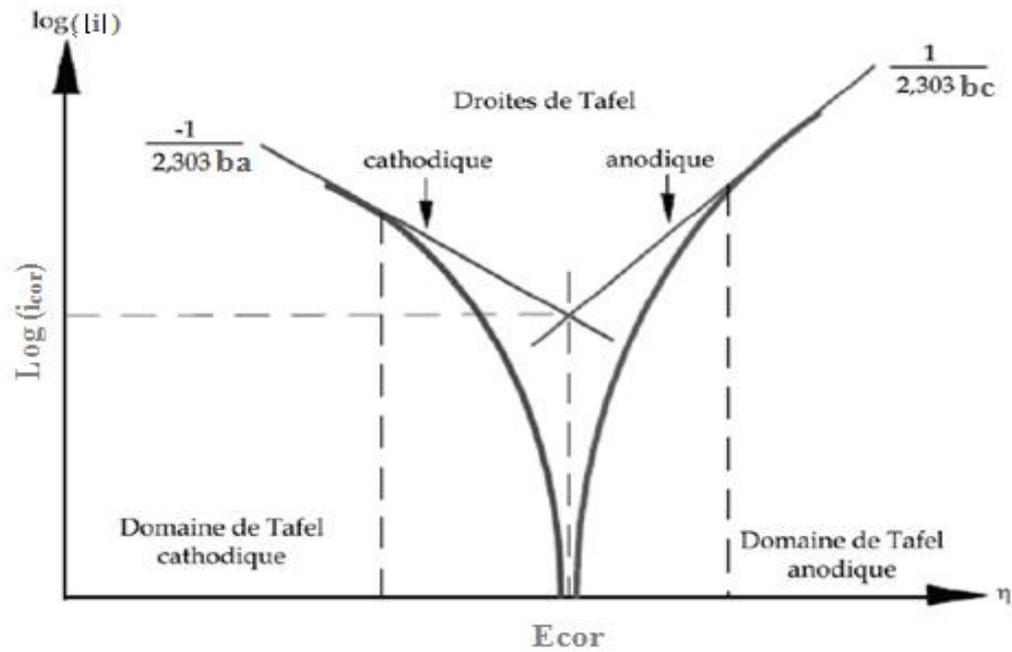
$$\log |i(\eta)| = \log |i_{cor}| - \frac{\eta}{2,303 b_c} \quad \text{I.26}$$

Les équations de Tafel I.25 et I.26 décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation de Butler-Volmer. L'inverse de la pente de ces droites permet de déterminer les coefficients de Tafel anodique  $b_a$  et cathodique  $b_c$ .

Pour une surtension nulle, les relations I.25 et I.26 deviennent :

$$\log i_a = \log |i_c| = \log i_{cor} \quad \text{I.27}$$

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique permet donc de déterminer la densité de courant de corrosion  $i_{cor}$  (figure I.5).



**Figure I.5 :** Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel (coordonnées semi-logarithmique) et des droites de Tafel.

**I.11. 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. Shuyauan., M. Wang, H. Xiao, Z. Chen, «Theoretical an 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 GARTLAND, « 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)28-41.
- [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] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).

- [20] C. FIAUD, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, ENSC, « Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion Vieillessement, 1005 (2006) 1-14.
- [21] D. Landolt « Corrosion et chimie de surfaces des métaux ». Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 12 (1997).
- [22] G. TrabANELLI, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York (1970).
- [23] S. Bradford, Corrosion and Protection, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [24] E. Schaschl, « Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors ». In : Ed. by C.C. Nahan, NACE, Houston, (1973) 28.
- [25] M. B, « les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CALCOR, 17 mai (1995) 34-38.
- [26] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere, « Inhibiteurs de corrosion », In : G. Beranger, H. Mazille, « Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle) », Mécanique et ingénierie des Matériaux, «Lavoisier», Paris, Hermès Science Publications, (2002) 245-266.
- [27] F.H. Karman, «The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild-steel in neutral aqueous-media», *Electrochimica acta*, 43(1998) 69-75.

# **Chapitre II :**

**Présentation de deux matières  
végétales étudiées : *Armoise blanche*  
*et Noyaux d'olives***

## **II.1. Huiles essentielles [1]**

Les molécules actives, impliquées dans les mécanismes de défense des plantes, sont issues du métabolisme secondaire. Elles ne participent pas directement à la croissance des plantes, mais ont évolué pour leur fournir une protection naturelle contre les attaques de microbes ou d'insectes. Une partie de ces métabolites secondaires se concentre dans les sacs oléifères, qui sont des poches sécrétrices d'huiles essentielles. L'exploration des huiles essentielles pour la recherche de molécules à activité antibiotique semble donc être une voie intéressante.

### **II.1.1. Définition**

Les huiles essentielles sont des mélanges naturels complexes de métabolites secondaires volatiles, isolées des plantes par hydro-distillation ou par expression mécanique [1].

Elles sont obtenues à partir de feuilles, de graines, de bourgeons, de fleurs, de brindilles, d'herbes, d'écorces, de bois, de racines ou de fruits [2].

Mais également à partir des gommés qui s'écoulent du tronc des arbres. L'hydro-distillation reste le moyen le plus employé pour produire les huiles essentielles, en particulier à des fins commerciales [2].

Les métabolites secondaires sont extraits des plantes par un entraînement à la vapeur d'eau. Le volume d'huile essentielle récupéré dépend du rendement de distillation, qui est variable, chez une même plante, en fonction de la saison [3].

Les huiles essentielles peuvent aussi être obtenues par expression à froid, comme pour les agrumes. De nouvelles techniques, permettant d'augmenter le rendement de production, ont été développées, comme l'extraction au moyen de dioxyde de carbone liquide à basse température et sous haute pression [4].

Ou l'extraction assistée par ultrasons ou micro-ondes [5].

### **II.1.2. Composition chimique des huiles essentielles**

La composition de nombreuses huiles essentielles a été décrite dans la littérature. Elle varie en fonction de différents facteurs, incluant le stade de développement des plantes, les organes prélevés, la période et la zone géographique de récolte [6].

L'étude de la composition chimique est généralement effectuée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

(CPG-SM) [7]. La résonance magnétique nucléaire (RMN) peut également être utilisée pour identifier les constituants des huiles essentielles [8].

## **II.2. Le mode d'extraction [9]**

Il existe plusieurs modes d'extraction des huiles essentielles comme la distillation, l'hydro-distillation, la percolation, l'expression qui peuvent faire évoluer la composition de l'H.E.C.T. Deux procédés sont principalement employés et font l'objet d'une monographie à la pharmacopée.

### **II.2.1. Hydro-distillation [10]**

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.1 : Montage d'hydro-distillation**

## **II.2.2. Extraction par fluide supercritique (SFE) [11]**

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 CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub>. 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.3. Généralité sur le genre *Artémisia***

### **II.3.1. Définition**

Les *Artémisia* sont des composées tubiflores de la tribu des Anthémiées. Ce sont des herbes odorantes à feuilles alternées très divisées à fleurs jaunes toutes tubuleuse, groupées en capitules. Le fruit est un akène comprimé dépourvu de cotes, sans aigrette ni couronne membraneuse au sommet [12].

Espèce typique de paysage steppique et saharien, leur détermination n'est pas très délicate. D'autant qu'elles sont, pour la plupart, vivaces et aromatiques [13].

Plante vivace aromatique à feuille grises moyennes, argentes et duveteuses sur la face inférieure. Fleurons brun-rouge [14].

## **II.3.2. Répartition géographique**

### **II.3.2.1. Dans le monde**

Un grand nombre d'armoises (environ 250 espèces) sont réparties à travers l'hémisphère nord [13]. L'aire de répartition du genre *Artemisia* est très vaste, elle se tend en Asie occidentale et dans toute l'Europe.

Cependant, *Artemisia herba alba* est très répandue dans les hauts plateaux algero-marocains, en Tunisie et dans le Sahara. Elle se rencontre à l'état spontané au Maroc [15].

L'espèce de l'armoise blanche présente en Espagne, en Afrique du nord et en Asie occidentale (polymorphe) se raréfie plus au sud.

Aux États-Unis d'Amérique, dans les plateaux semi-arides (hautes plaines, plateaux de l'ouest) domine une végétation steppique des plus clairsemées et au caractère xérophile.

Les hautes plaines sont les domaines des prairies naturelles (armoise blanche) [13].

### **II.3.2.2. En Algérie**

Plus d'une dizaine d'espèces ont été déterminées en Algérie ; certaines sont rares et disséminées en haute montagne ou cotonnées dans certaines limites ; d'autres sont, au contraire, particulièrement abondantes et rependues sur de grandes étendues ex *Artemisia herba alba* (ECHIH) [13].

L'aire de répartition d'*Artemisia* en Algérie s'étend sur tous les hauts plateaux sahariens ainsi que dans les steppes algériennes [16].

*Artemisia herba alba* est une plante steppique très abondante sur les hauts plateaux, plus rare au Sahara septentrional, massif du Sahara central, altitude (au-dessus de 1400 m dans le Hoggar) [17].

## **II.3.3. Armoise blanche**

### **II.3.3.1. Descriptions de la plante**

L'*Artemisia herba alba*, sous-arbrisseau tomenteux blanchâtre, de 30 à 50 cm a nombreuses tiges dressées, ligneuses à la base ; feuilles pubescentes, divisées en petites, en fines languettes d'un vert argenté ; inflorescences en très petites capitules jaunâtres, sessiles, groupées par 2 à 12 (suivant la variété) ; bractées de l'involucre glanduleuses [13].

*Artemisia herba alba* est une plante vivace qui forme des buissons de 30 à 80 cm, blancs et laineux.

Elle présente un système souterrain formé d'une racine principale pivotante avec des ramifications abondantes à la surface du sol et d'un système aérien formé par de nombreuses tiges dressées [18].

L'armoise se récolte pour ses feuilles de juin à juillet et pour ses racines au printemps et en automne [19].



**Figure II.2:** Armoise blanche

### **II.3.3.2. Séchage de la plante : [20]**

En dehors des plantes qui s'utilisent fraîches, il est nécessaire de faire sécher très soigneusement celles qu'on désire conserver. Il est très important que ce séchage se fasse rapidement, afin d'éviter l'altération des plantes, leur fermentation et la perte de leurs principes actifs. Les plantes seront mises à sécher sur des claies (en treillis de Nylon à mailles fines, par exemples) de l'air circule librement. On peut encore les suspendre en guirlandes, à l'aide d'un fil, mais le travail de préparation est assez long. L'idéal serait de faire sécher les plantes à l'ombre par temps chaud, dans un endroit vaste et bien ventilé. Dans les régions pluvieuses, on peut commencer le séchage à four très doux, puis laisser les plantes achever leur dessiccation complète sur les claies un grenier sec et bien aéré. De même, les organes charnus d'une plante seront, de préférence, séchés par ce procédé : bien vérifier que la température du four ne dépasse pas 20 à 40°C, afin de ne pas les altérer ou même les cuire. L'opération du séchage a pour but d'enlever aux plantes l'eau qu'elles refferment : il est évident que le mode de dessiccation sera variable selon les parties de la plante à conserver, l'eau n'étant pas répartie de la même façon, ni dans les mêmes proportions, sans les divers organes de la plante.

Les racines et les rhizomes, débarrassés de leurs parties abimées, lavés avec un soin méticuleux, seront épongés, puis coupés en tranches, en lanières ou fendus suivant leurs dimensions. Ils seront mis à sécher au soleil ou au four.

Les tiges, les écorces et le bois sécheront au soleil, à l'air libre et sec, ou encore au four doux. Les feuilles et les plantes entières seront disposées sur des claies, à l'ombre, dans un endroit chaud et bien ventilé. Les feuilles doivent être mondées : cette opération peut s'effectuer avant ou après le séchage.

Les fleurs et les sommités fleuries sont assez difficiles à traiter (il en est de même de certaines feuilles : Verveine ou Menthe, par exemple). Il est important de conserver leur couleur, ce que est assez délicat. Le mieux est de les déposer à l'ombre sur des claies, à 20- 25C, et en prenant la précaution se les recouvrir de papier gris, afin de préserver leur couleur. Les fruits charnus (Airelles, baies de Genévrier) seront séchés au soleil ou au four doux.

#### **II.4. Huiles essentielles de l'armoise blanche [21]:**

L'huile essentielle (HE) d'Artémisia herba alba est de couleur jaune, d'odeur forte et aromatique, soluble dans les solvants organiques, plusieurs composés ont été mise en évidence par certains auteurs chez Artémisia herba alba dans différents pays, seulement les plus importants à nombre de 35 ont été identifié parmi eux au Maroc, 22 en Espagne [22].

L'HE de l'armoise blanche est excitant à l'état spontané. Fertein, Avinion et Euthsegal, qui ont identifié 36 composés.

##### **II.4.1. Constituants chimiques des HE de l'armoise blanche [23]**

L'HE de l'armoise blanche en petit quantité 0,02 à 0,20 % d'une huile essentielle contient : 90 % de cinéol, des traces de thuyone, Lactone sesquiterpéniques (santonine) dans les sommités fleuris, cette lactone sesquiterpénique est surtout efficace vis-à-vis des nématodes (Ascaris).

**Tableau II.1 :** Commercial des huiles essentielles de l'armoise blanche [24]

Nom	Origine botanique	Famille	Couleur	densité	Solubilité (1 vol dans 12 vol alcool	Constituants principale
Armoise	Artémisia Vulgaris	Composée	Jaune très pale	980-990	Vol alcool à 90°	Cinéol + thuyone

Ces éléments minéraux qui ont été caractérisée dans les tissus végétaux sont très nombreux , on trouvent constamment, en quantité assez notable, C, O, H, Mg, Ca, Fe, K ... d'autre ce rencontrant le plus souvent en proportion moindre que les précédent F, Cl, Br, Si, B, Al, Mn,

Zn . Enfin quelque une quantité infimes ne prouvent être mise en évidence et doses grâce à des technique dextrement délicates Se, As, Sb, Ni, Co, Ag, Cu, Ti, Cr, ....etc.

Les études extérieur est ressent sur la composition chimiques des huiles essentielles des l'armoise blanche en permis de classe les défèrent peuplement suivant leurs composition majoritaires. Dans le cas des huiles essentielles, seules sont rencontrés les terpènes les plus volatiles s'est à dire ceux dont de poids moléculaire n'est pas trop élevée a savoir :

- Les monoterpènes dont la formule générale est C<sub>10</sub> et H<sub>16</sub>
- Les sesquiterpène dans la formules générale est C<sub>15</sub> H<sub>24</sub>
- Ils prouvent être acyclique, monocyclique ou bi cyclique.

**Tableau II.2 :** la composition chimique de l'huile essentielle de l'armoise blanche est donnée par un chromatographe en phase gazeuse. Elle est regroupée dans le tableau II.2.

composition	(%)
-thujone	31,50– 41,23
camphre	16,20 – 24,58
cineol 1.8	0,12 – 9,86
camphene	3,14 – 4,25
sabinene	0,45 – 2,33
-pinene	0,07– 0,11
-pinene	0,1 – 0,35
p-cymene	0,3 – 3,40
-terpinene	0,01 – 0,52
-thujone	2,25 – 5,55
-terpineol	0,2 – 0,6
carvone	0,23 – 0,3

La figure II.3 montre le composé : -Thujone le plus essentiel, qui représente entre 32 à 40 % sur la totalité de composition de l'huile essentielle de l'armoise. Ce composé c'est un oxydant et celui qui va réagir avec la surface de l'acier donnant une couche protectrice.

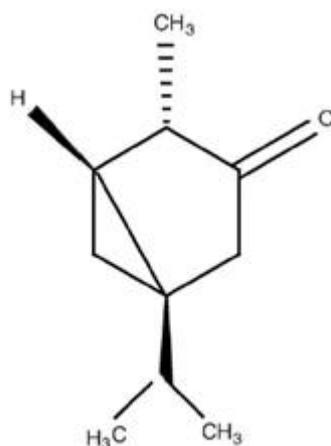


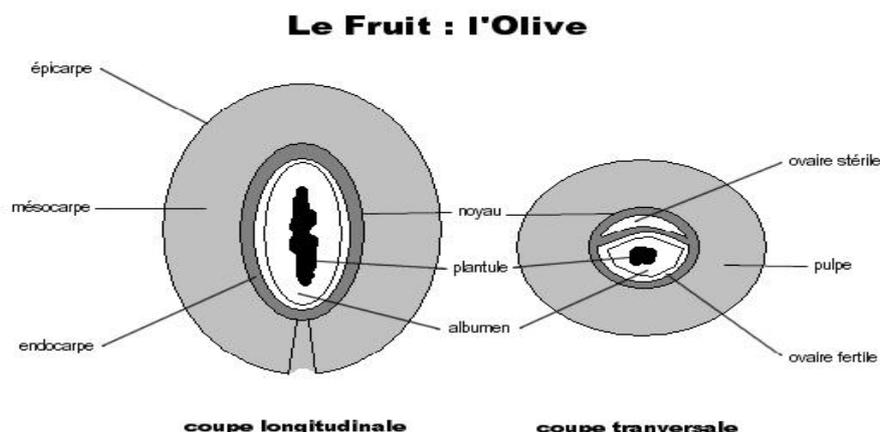
Figure II.3 : Molécule . $\beta$ -Thujone

## II.5. Noyaux d'olives [25]

Les noyaux d'olives sont des produits de récupération. Jusqu'à présent, ces noyaux avaient peu de valeur économique. Une certaine quantité sert à alimenter les chaudières ou à chauffer les maisons, mais la majorité est rejetée et est source de pollution, soit parce qu'elle est contaminée par des champignons (moisissures), ou par des substances toxiques rejetés dans l'environnement. Les toxines fongiques ou les composés polyphénoliques qui résistent à la dégradation bactérienne peuvent alors se lixivier, menaçant ainsi la santé humaine et environnementale.

### II.5.1. Composition des noyaux d'olives [26]

L'olive est une drupe, dont la peau (épicarpe) est recouverte d'une matière cireuse imperméable à l'eau, avec une pulpe (mésocarpe) charnue riche en matière grasse. D'abord verte, elle devient noir à maturité complète. Le noyau très dur, osseux, est formé d'une enveloppe (endocarpe) qui se sclérifie à l'été à partir de la fin juillet, et contient une amande avec deux ovaires, dont l'un est généralement stérile et non fonctionnel: cette graine (rarement deux) produit un embryon, qui donnera un nouvel olivier si les conditions sont favorables.



**Figure II.4** : Section transversale et composition physique de l'olive

**Tableau II.3** : Composition chimique des différents composants d'olive [27].

Partie	Matières Azotées totales	Matières Grasses	Cellulose brute	Matières minérales	Extractif azoté	non
Epicarpe	9,8	3,4	2,4	1,6	82,8	
Mésocarpe	9,6	51,8	12,0	2,3	24,2	
Endocarpe (noyau et amande)	1,2	0,8	74,1	1,2	22,7	

### II.5.2. Domaines d'utilisation [28,29]

Les grignons d'olive sont les résidus solides récupérés à la suite de la première pression ou centrifugation (peau de l'olive, morceaux de noyaux, etc.). Ils peuvent être utilisés pour l'alimentation animale ou subir une extraction chimique afin de produire de l'huile de grignons d'olive.

Nous savons tous que les énergies fossiles (pétrole et gaz) deviennent rares et par conséquent de plus en plus chères. En Espagne, certains ont trouvé une solution alternative pour se chauffer ; Juan Cabello, gérant de l'entreprise de chauffage madrilène Calordom, s'étonne même que personne n'y ait pas pensé avant lui. Selon lui, aucun ne risque d'explosion, aucune contamination, un chauffage prolongé, tout ça grâce aux noyaux d'olives. Depuis quelques années, ces derniers sont utilisés comme combustible aussi bien

dans l'industrie qu'à des fins domestiques. Les noyaux d'olives sont soumis à un processus de carbonisation qui élimine les composants qui causent l'aspect, l'odeur et le goût désagréable dans les aliments et améliorent de façon notable les caractéristiques sensorielles des produits. Pour ce qui est de l'installation domestique, elle se compose d'un silo et de tuyaux le reliant à la chaudière. L'entretien se fait une fois tous les mois et demi en remplissant le silo de noyaux d'olives et en vidant les cendres qui font un très bon engrais pour le jardin. Et selon Juan Cabello, ce ne sont pas les noyaux d'olives qui manquent en Espagne puisqu'il y en aurait assez pour chauffer deux millions de foyers. Notant bien que pendant la combustion des noyaux d'olive, le gaz carbonique émis ne dépasse pas celui que l'olivier a absorbé durant sa croissance à travers la photosynthèse.

Des chercheurs ont travaillé sur des essais concernant le noyau d'olive carbonisé, afin d'apporter des données scientifiques qui confirment et prouvent que selon la législation en vigueur ce produit n'est pas nocif. [30]

Ce combustible pour chaudières constitue un avantage non négligeable quant aux économies qu'il engendre sur des factures parfois salées. Son prix est 60% inférieur à celui du gasoil et 20% inférieur à celui du charbon [31].

Les noyaux d'olives sont aussi utilisés, en poudre, pour la fabrication de quelques produits cosmétiques. [32]

Récemment, des recherches ont été effectuées sur l'utilisation des carbonis de noyaux d'olives comme charbon utilisé dans le traitement des eaux [33].

La capacité d'adsorption du charbon activé préparé à base de noyaux d'olives est plus élevée que celle du charbon activé préparé à partir des coquilles de noix.

## **II.6. Références**

- [1] Kalemba D, Kunicka A (2003) Antibacterial and antifungal properties of essential oils. *Curr.Med. Chem.* 10: 813-829.
- [2] Burt S (2004) Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods a review. *Int. J. Food Microbiol.* 94: 223-253.
- [3] Gonny M, Bradesi P, Casanova J (2004) Identification of the components of the essential oil from wild Corsican *Daucus carota* L. using <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. *Flavour Fragr. J.* 19:424-433.
- [4] Santoyo S, Cavero S, Jaime L, Ibanez E, Senorans FJ, Reglero G (2005) Chemical composition and antimicrobial activity of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil obtained via supercritical fluid extraction. *J. Food Prot.* 68: 790-795.
- [5] Kimbaris AC, Siatis NG, Daferera DJ, Tarantilis PA, Pappas CS, Polissiou MG (2006) Comparison of distillation and ultrasound-assisted extraction methods for the isolation of sensitive aroma compounds from garlic (*Allium sativum*). *Ultrason Sonochem.* 13: 54-60.
- [6] Delaquis PJ, Stanich K, Girard B, Mazza G (2002) Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, cilantro, coriander and eucalyptus essential oils. *Int. J. Food Microbiol.* 74: 101-109.
- [7] Salzer UJ (1977) The analysis of essential oils and extracts (oleoresins) from seasonings a critical review. *C.R.C Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 9: 345-373.
- [8] Tomi F, Bradesi P, Bighelli A, Casanova J (1995) Computer-aided identification of individual components of essential oils using Carbon-13 NMR spectroscopy. *J. Magn. Reson. Anal.* 1: 25-34.
- [9] Taleb, A tentative de corrélation entre l'étude pédologique des sols a Artemisia herba alba des différentes station situées Nord-Sud de tlemcen.p74
- [10] Cassel, E.; Vargas, R. M. F.; Martinez, N.; Lorenzo, D.; Dellacassa, E. *Industrial Crops & Products* 2009, 29, 171- 176
- [11] Le grand G Manuel préparateur en pharmacie. Edition Masson. Paris.
- [12] Debuinge, G. (1974).Larousse des plants qui guérissent. Paris.
- [13] Harabielle,M.(1976) Contribution a l'étude chimique de l'huile essentielle d'Artémisia pontica.
- [14] Baba aissa, F. (2000). Encyclopédie des plants utiles « flore d'Algérie et du Maghreb ». Edition : libraire Moderne. Ruiba 20-21 p.

- [15] Benjilali, et Richarde, H. (1985) Chemotypes d'armoise blanche du Maroc, 120 p.
- [16] Ozanda, p.(1985) Illore et sahara. Tome2. Ed CNRS ,441p .
- [17] Aidoud.A. (1983) Contribution a l'étude des écosystem steppique du sud. oranais :phytomasse,productivité primaire et application Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle .95p.
- [18] Bardin , j . M (janvier 2004)Dictionnaire III user des plantsmédicinales et des médecines douces Edition de Lodi. Paris 31p.
- [19] Mahmoudi, Y. 51991° Lathrapeutique par les plantes les plus communes en algerie .palais de livre. Blida.120p.
- [20] Kalemba D, Kunicka A (2003) Antibacterial and antifungal properties of essential oils. *Curr.Med. Chem.* 10: 813-829.
- [21] Grund.les plantes médicinales 256 illustration en couleur. Paris.
- [22] Utilisations thérapeutiques Des huiles essentielles : étude de cas en maison de retraite florence Mayer étude de cas en maison de retraite ,université de lorraine 2012Faculte de pharmacie 2012 p 14 .
- [23] Bouhamed, L.Contribution a l'étude des huiles essentielles de l'armoise blanche des différentes régions du sud de tlemcen.
- [24] Bada Aissa ; Encyclopédie des plantes utiles, flore d'Algérie et de Maghreb, substances végétales d'Afriques d'orient et d'occident ; Algérie (1999).
- [25] Recherche Google : olive, <http://fr.wikipedia.org/wiki/olive.html>, (le 25 mars 2008).
- [26] Recherche Google : noyau d'olive, <http://www.sante.gouve.fr>. (22 février 2008).
- [27] M. BALTI. Incorporation des grignons d'olive dans l'alimentation des ovins et son incidence sur les processus fermentaires au niveau durumen. Mémoire de 3eme cycle - INAT, Turisie, juin (1974).
- [28] F. ACCARDI, G.LETO, P. GIACCONNE, ALICATA, MARIA LUIGIA. S'ansa vergine di Oliva. Indagine Sulla composition chimica, digeribilita Ed affetto nutritive su Agnelli. *Zoot. Nu tri. Anima.* 2; 238.
- [29] C. Masoni. Contribution à l'étude de l'activation de certains charbons d'origine végétal. Travail de diplôme, Université de Neuchâtel (Suisse), (1989).
- [30] F.ABDOULI, M. BEN DHIA, A. NEFZAOUI, A. MAJDOUB, 1980. Amélioration de la valeur alimentaire des grignons d'olives. Séminaire sur l'intensification de la production bovine dans certains pays méditerranéens, Tunisie, Avril (1980).
- [31] ELENA. FERNANDEZ IBONEZ. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de doctorat. NAPL Décembre (2002).

[32] Lemoine, E. Les plantes aromatiques et médicinales. 2001, Molière, Paris (2003).

[33] Rouge, (1965).

# **Chapitre III :**

*Matériaux, techniques et  
résultats expérimentaux*

## Introduction

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide sans et avec l'addition de l'extrait aqueux sera évalué en utilisant la méthode gravimétrie et la technique électrochimique.

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

- Une électrode en acier doux,
- Un milieu acide sulfurique 1 M.

La vitesse de corrosion peut être déterminée par plusieurs méthodes classiquement utilisées par les expérimentateurs. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode la plus simple : Méthode gravimétrie (perte de masse). Puis, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) à partir des isothermes d'adsorption.

L'effet de la température sur l'inhibition de la corrosion de cet acier en présence du même inhibiteur a été également étudié.

### III.1. Matériel et méthodes

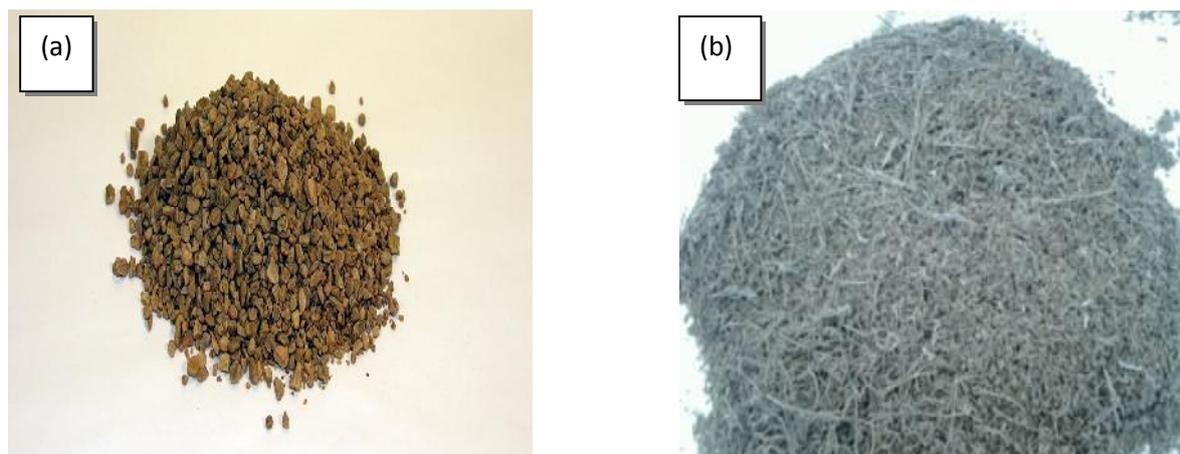
Notre travail a été réalisé au laboratoire de chimie N° 5 du département de chimie de l'université de Saida.

#### III.1.1. Matériel végétale

Les échantillons de noyaux d'olives utilisés aux cours de notre travail ont été récupérés auprès de l'usine d'olive de Sig ; wilaya de Mascara, et pour les échantillons de l'Armoise blanche de la partie aérienne (tiges, feuilles) ont été récoltés au mois de mars et mois d'avril dans la commune de Ain Soltane (Nord de la wilaya de Saida : d'environ 45 km).

L'échantillon pour les deux cas, ramené au laboratoire est nettoyé et étalé sur des papiers filtre, séché dans une pièce à l'abri de la lumière et à la température ambiante comme montre la figure III.1. Une fois plante de l'armoïse est sec, les organes concéderais la partie aérien sont séparés de leur tiges.

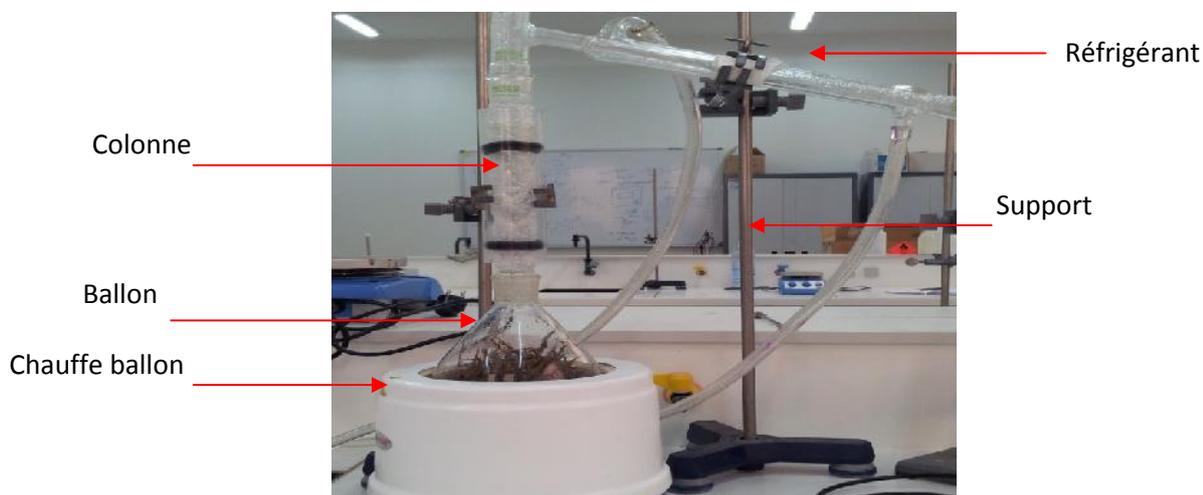
L'échantillon ramené au laboratoire est nettoyé et étalé sur des papiers filtre, séché dans une pièce à l'abri de la lumière et à la température ambiante comme montre la figure III.1.



**Figure III.1 :** Noyaux d'olives (a) et armoise (b) : Séchés et broyés

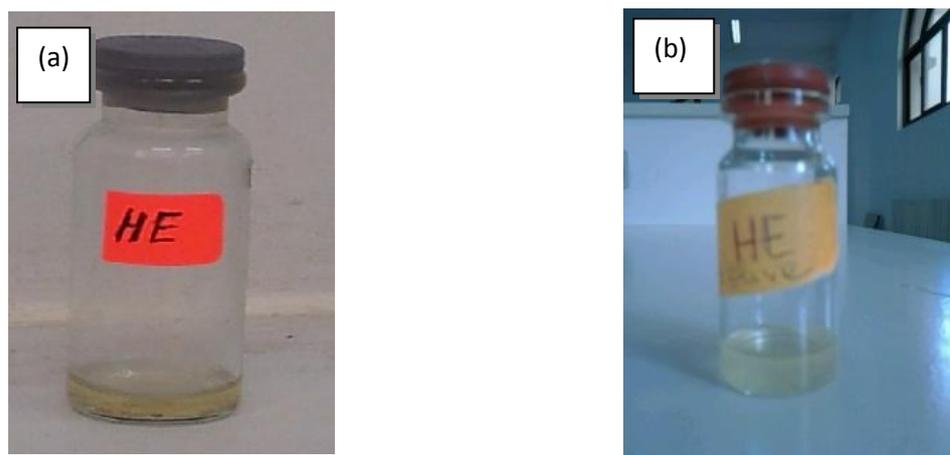
### III.1.2. Extraction des huiles essentielles

L'extraction des huiles essentielles de noyaux d'olives et de l'armoise a été effectuée par Hydro-distillation dans un appareil de type Clevenger (figure III.2). Une ébullition pendant deux heures de 200 g de noyaux d'olives ou de l'armoise (séché à l'ombre et broyé) avec un litre d'eau dans un ballon de 2 litres surmonté d'une colonne de 60 cm de longueur reliée à un réfrigérant. La récupération de l'huile se fait à l'aide d'une ampoule à décanté.



**Figure III.2:** Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles de noyaux d'olives et de l'armoise par la méthode d'hydro-distillation

L'huile essentielle de noyaux d'olives et de l'armoise (figure III.3) a été stockée à 4 °C à l'obscurité en présence de sulfate de sodium anhydre (d'après : Afnor, 2000).



**Figure III.3:** Huiles essentielles de noyaux d'olives (a) et de l'armoise (b)

### III.1.3. Matériau utilisé

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

**Tableau III.1 :** Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique)

Elément	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Al	Fe
%	0.1	0.03	0.2	0.02	0.05	0.05	0.03	Balance

L'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode par différents abrasifs (1200, 800, 400), suivie d'un rinçage à l'eau distillée, puis dégraissée dans l'acétone, et séché. La solution corrosive est une solution aqueuse de  $H_2SO_4$  1M, le pH et la température du milieu sont maintenus respectivement à 2 et à 25°C.

### III.1.4. Préparation des solutions

La solution corrosive est une solution d'acide sulfurique 1M (avec ou sans inhibiteur) obtenue par dilution à partir de l'acide commercial concentré à 97% (marque Prolabo).

La gamme de concentrations utilisée pour l'inhibiteur 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.1.5. Cellule électrochimique et électrode

Les essais électrochimiques sont réalisés dans une cellule en verre Pyrex à trois compartiments (figure III.4) : avec une électrode axillaire (CE) en platine et une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence (ER). L'électrode de travail (ET) est un disque de  $1\text{cm}^2$  de surface enrobé dans une résine afin d'avoir une surface uniforme. Tous les essais de corrosion de l'acier au carbone ont été effectués dans les mêmes conditions de température et du pH.

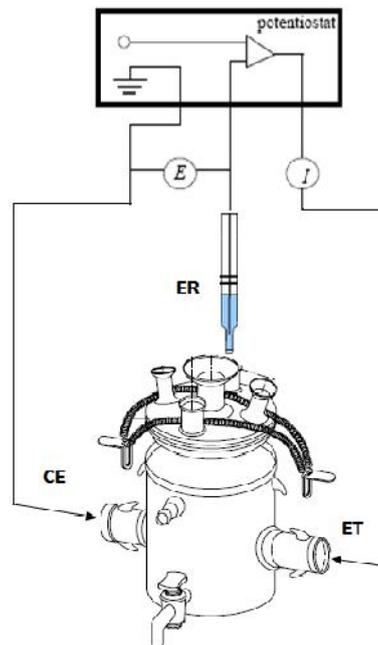


Figure III.4: Dispositif de mesures électrochimiques

### III.1.6. Courbes de polarisation

Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un montage comprenant un potentiostat-galvanostat PGP 201 de type VOLTALAB 21 et de marque Radiomètre, pilote par un logiciel d'analyse VoltaLab21.

Dans la méthode potentiodynamique, le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de  $-800$  à  $-200$  mV vs ECS, avec une vitesse de balayage de  $10\text{ mV.mn}^{-1}$ .

Nous avons opté pour une vitesse de balayage relativement faible afin de maintenir un régime quasi-stationnaire. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode de platine.

Le tracé des courbes intensité-potentiel permet la détermination du potentiel de corrosion ( $E_{cor}$ ) et l'intensité de courant de corrosion ( $i_{cor}$ ).

### III.1.7. Dispositif expérimental de corrosion

Pour des tests de corrosion, nous avons conçu un dispositif expérimental de corrosion comme montre la figure III.5., Les échantillons sont placés sur un support non métallique et immergés pendant 24 heures dans la solution de  $H_2SO_4$  1M, de volume 100 ml aérée, non agitée et avec différentes température du milieu (25, 30, 40, 50).

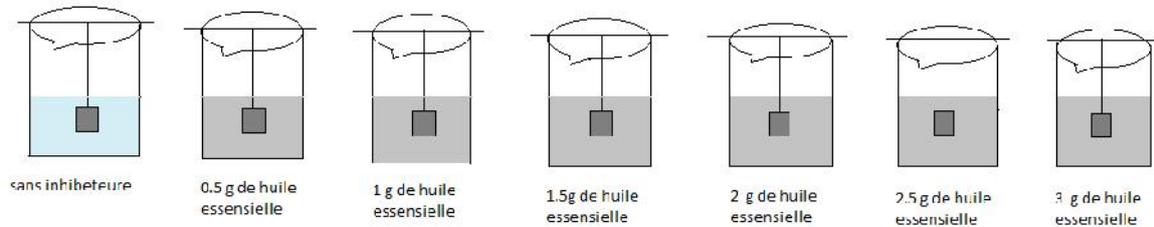


Figure III.5 : Dispositif expérimental de corrosion.

### III.1.8 Mesure de perte de masse

Les échantillons de l'acier au carbone subissent avant chaque essai, un prétraitement de polissage sur leurs surfaces. Les échantillons sont pesés avant et après l'immersion dans la solution de 100 ml de  $H_2SO_4$  1M pendant 24 heures dans une cellule thermostatée à température varie de 25° à 50° C.

## III.2. Résultats et discussions

### III.2.1. Application des l'extrait aqueux d'inhibition de corrosion d'un acier C38 en milieu acide sulfurique 1M

#### III.2.1.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier

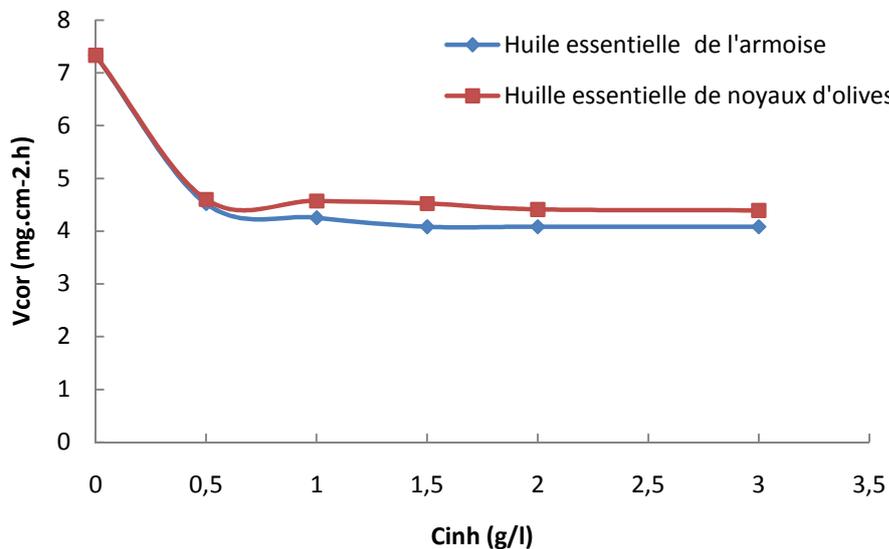
La vitesse de corrosion de l'acier au carbone sans et avec de l'extrait (Armoise ou noyaux d'olives) est calculée à partir des mesures de perte de masse avant et après un temps d'immersion dans un milieu acide ( $H_2SO_4$  1M). Pour des raisons de reproductibilité, les mesures de perte de poids sont répétées trois fois pour chaque échantillon dans un nouveau milieu. Le tableau III.2 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier ( $V_{cor}$  en  $mg/cm^2.h$ ) à différentes concentrations de l'extrait (armoise ou noyaux d'olives) durant 24 h d'immersion ( $t_{im}$ ).

**Tableau III.2:** Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'extrait de l'armoise et de noyaux d'olives à différentes concentration. Temps d'immersion dans la solution de  $H_2SO_4$  1M est de 24h à  $T = 25^\circ C$ ,

$C_{inh}$ (g/l)	0	0,5	1	1,5	2	3
$V_{cor}$ ( $mg/cm^2.h$ )	<b>Extrait de l'armoise blanche</b>					
	7,33	4,52	4,25	4,08	4,08	4,08
	<b>Extrait de noyaux d'olives</b>					
	7,33	4,6	4,57	4,52	4,41	4,39

Les valeurs de tableau III.2, montre clairement que la vitesse de corrosion diminue avec la concentration de l'extrait ajouté soit par armoise ou noyaux d'olives dans  $H_2SO_4$  1M, ce qui indique que les deux extraits possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  1M, ce qui explique que l'adsorption de deux extraits augmentent 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'extrait de l'armoise et prend une valeur constante ( $4,08 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{h}$ ). Par contre pour l'extrait de noyaux d'olives, elle se stabilise à une concentration de 2 g/l, prenant une valeur ( $4,39 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{h}$ ).

L'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile essentielle de l'armoise durant 24h d'immersion dans le milieu  $H_2SO_4$  1M est illustrée sur la figure III.6.



**Figure III.6** : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'huile essentielle de l'armoise. Temps d'immersion : 24h. Solution  $H_2SO_4$  1M.  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La figure III.6 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.2.1.2. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier

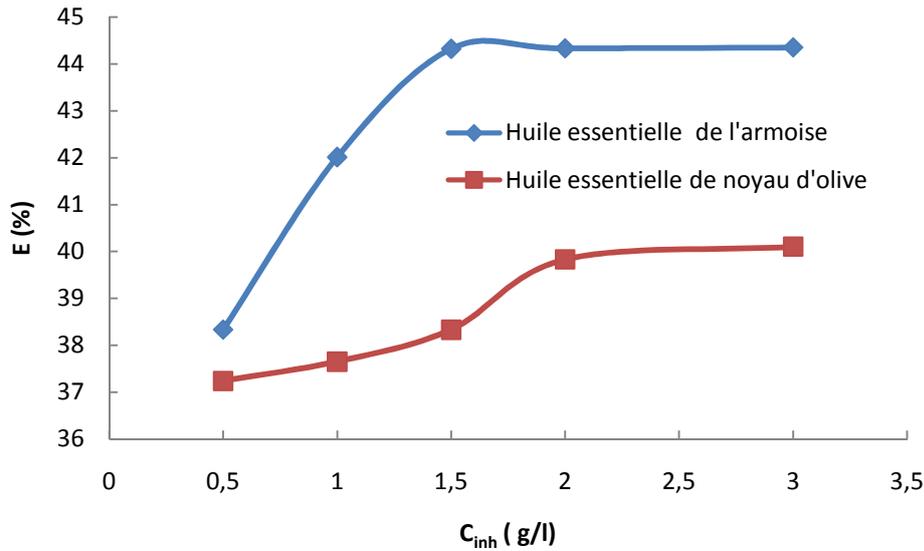
Les valeurs de la variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile durant 24h d'immersion dans  $H_2SO_4$  1M est regroupées dans le tableau III.3

**Tableau III.3 :** Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'huile essentielles de l'armoise. Temps d'immersion dans  $H_2SO_4$  1M est fixé à 24 h à  $T= 25$  °C.

$C_{inh}$ (g/l)	0,5	1	1,5	2	3
<b>E (%)</b>	<b>Huile essentielle de l'armoise blanche</b>				
	38,33	42,01	44,32	44,33	44,35
	<b>Huile essentielle de noyaux d'olives</b>				
	37,24	37,65	38,33	39,83	40,1

D'après le tableau III.3 nous remarquons que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente en fonction de la concentration de l'huile essentielle pour les cas, par exemple : elle est de l'ordre 44,32 % pour une concentration de 1,5 g/l de l'armoise, alors qu'elle était avant de l'ordre de 38,33 % 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 44%, et 40 % respectivement après l'ajout de 1,5 g/l de l'huile d'armoise et de 2 g/l de l'huile de noyaux d'olives, malgré en atteignant une valeur de 3 g/l de l'huile pour les deux cas, 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 de l'armoise et de l'huile de noyaux d'olives pour un temps d'immersion dans  $H_2SO_4$  1M est illustrée sur la figure III.7.



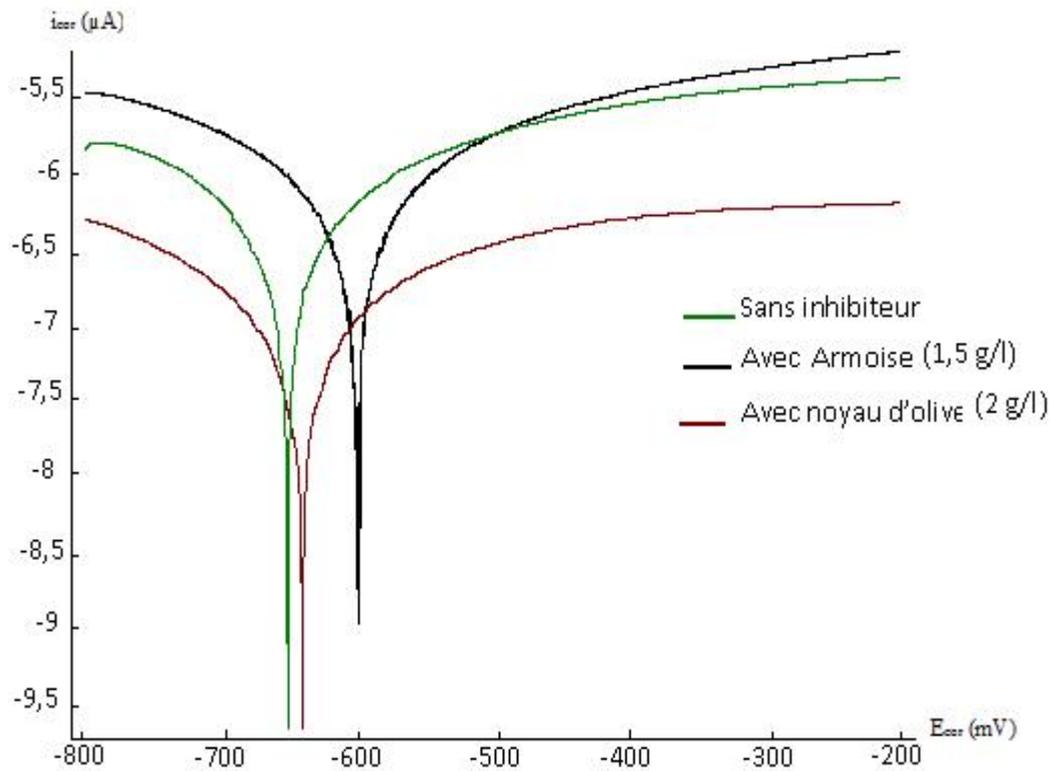
**Figure III.7 :** Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile essentielle : de l'armoise et de noyaux d'olives. Temps d'immersion dans  $H_2SO_4$  1M : 24 h.  $T = 25$  °C.

D'après cette figure nous remarquons, que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente avec la concentration pour les deux cas d'ajout de l'huile essentielle, et atteint une valeur d'environ 44 % et 40 % respectivement après l'ajout de 1,5 g/l de l'huile de l'armoise ou 2 g/l de l'huile de noyaux d'olives pour  $t_{im} = 24$  h.

### III.2.1.3. Variation de potentiel ( $E_{cor}$ ) et l'intensité de corrosion ( $i_{cor}$ ) de l'acier

Les courbes de polarisation de l'acier sans et avec l'huile essentielle de l'armoise à une concentration de 1,5 g/l ont été obtenues en effectuant des balayages de potentiel dans l'intervalle de -800 à -200 mV et avec une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les courbes de la polarisation de l'acier au carbone en absence et en présence de l'huile essentielle de l'armoise (1,5 g/l), en milieu  $H_2SO_4$  1M à  $25^\circ\text{C}$  sont présentées sur la figure III.8.



**Figure III.8.** Evolution des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M sans et avec addition de l'extrait de l'armoise (1,5 g/l) ou de noyaux d'olives (2 g/l). Balayage :  $10 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$

Les courbes de polarisation de l'acier au carbone montrent que le décalage de potentiel de corrosion est vers le sens positif pour les deux cas : soit on ajoute 1,5 g/l de l'huile essentielle de l'armoise ou on ajoute 2 g/l de l'huile essentielle de noyaux d'olives dans le milieu corrosif. Cet effet induit un anoblissement de potentiel de corrosion de l'acier au carbone.

D'après la figure III.8, on observe que le potentiel de corrosion de l'acier au carbone augmente avec l'ajout de l'huile. Elle est plus remarquable à une concentration de 1,5 g/l de l'huile d'armoise et atteint une valeur de 605,7 mV/ECS. Et pour une concentration de 2 g/l de l'huile de noyaux d'olives prend une valeur maximale de 639,6 mV/ESC, alors qu'il était de 651,7 mV /ECS pour l'acier au carbone sans inhibiteur.

On observe aussi que l'intensité du courant de corrosion de l'acier au carbone diminue pour les deux cas : (ajout de l'huile de l'armoise (1,5 g/l), ou ajout de l'huile de noyaux d'olives (2 g/l)). Elle est de  $1,7403 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour l'acier au carbone sans inhibiteur et augmente à une valeur est de  $0,2598 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et  $0,534 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  respectivement, lorsque introduit 1,5 g/l de l'huile de l'armoise et 2g/l de noyaux d'olives dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M. Donc on peut dire que l'huile pour les cas empêche ou retarde l'oxydation de l'acier au carbone formant une couche protectrice sur sa surface qui limite la dissolution de l'acier.

### III.2.1.4. Isotherme d'adsorption de Langmuir

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 [1] :

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

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:

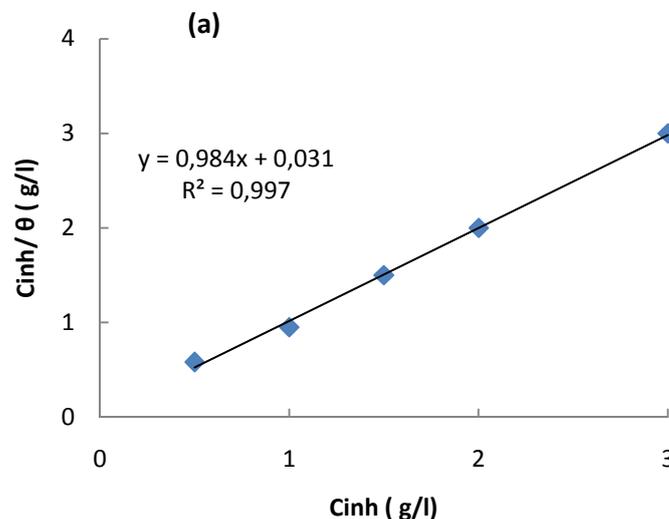
$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad \text{III.2}$$

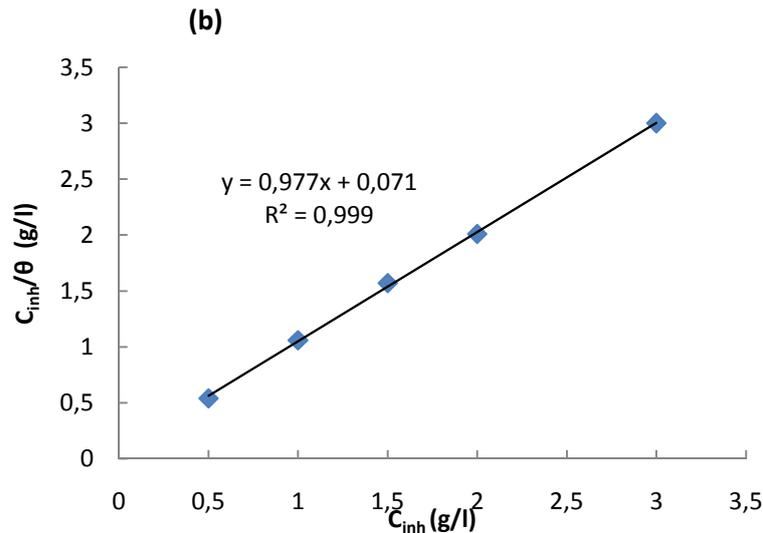
Où  $C$  est la concentration d'inhibiteur,  $K$  est une constante d'adsorption et  $\theta$  : taux de couverture. Ce dernier est calculé à partir des pertes de masse de l'acier immergés dans la solution, avec en l'absence ou en présence de l'huile essentielle de l'armoise.

L'énergie libre d'adsorption,  $G^{\circ}_{ads}$  est calculée à partir de la constante d'adsorption d'équilibre [2] :

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

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.9 :** isotherme d'adsorption de Langmuir ( $C_{inh}/\theta$  en fonction  $C_{inh}$ ) de l'huile essentielle de l'armoise (a) et de noyaux d'olives (b). Temps d'immersion : 24h et  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

Le tracé  $C/\theta$  en fonction la concentration de l'huile essentielle pour chaque cas donne une droite linéaire (Figure III.9), montrant que l'adsorption de l'huile essentielle dans la solution de l'acide sulfurique 1M sur les surfaces de l'acier au carbone obéit une isotherme d'adsorption de Langmuir confirmant la validité du modèle choisi pour le domaine de températures choisi. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte.

Ces droites donnent les valeurs  $1/K$  et à partir de ces valeurs, on déduit les valeurs de  $K$ .

Les valeurs de l'énergie libre de l'adsorption ( $-G^{\circ}_{ads}$ ) à 24 h d'immersion dans la solution sans et avec l'huile essentielle sont calculées à partir des valeurs de  $K$  et sont regroupées dans le tableau III.4.

**Tableau III.4 :** Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle ( de l'armoise et de noyau d'olive) sur la surface de l'acier à différentes concentrations. Temps d'immersion dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M : 24 h à  $25^{\circ}\text{C}$ .

Inhibiteurs	$t_{im}$ (h)	$K$ (l/g)	$-G^{\circ}_{ads}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
<i>Huile de l'armoise</i>	24	32,15	18,54
<i>Huile de noyaux d'olives</i>		12,64	16,23

La valeur négative de  $G$  d'adsorption de l'huile essentielle (tableau III.3) indique que l'adsorption sur la surface de l'acier est spontanée. La valeur de l'énergie libre de l'adsorption ( $-G^{\circ}_{ads}$ ) est d'environ  $18,54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  après l'ajout de 1,5 g/l de huile de l'armoise. Lorsqu'on ajout 2 g/l de huile de noyaux d'olives, la valeur  $-G^{\circ}$  diminue légèrement

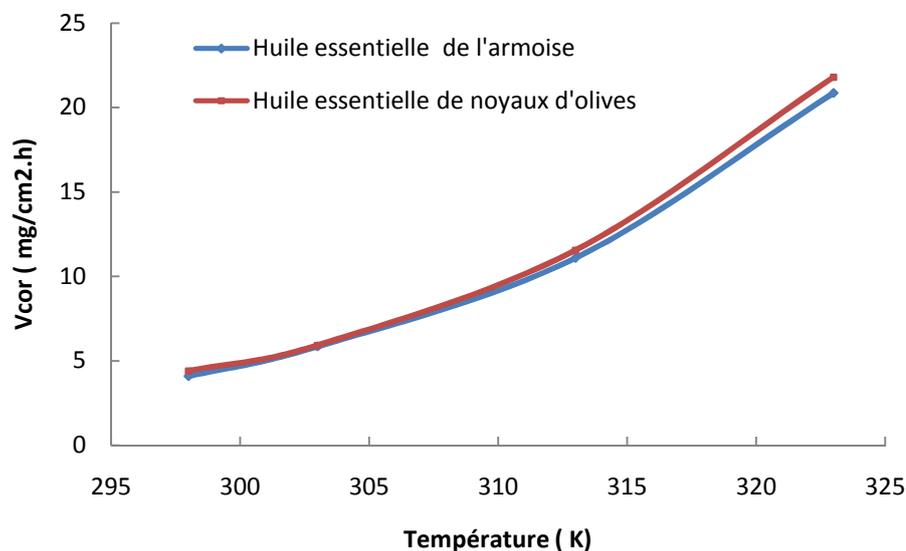
( $16,23 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) pour  $t_{\text{im}} = 24 \text{ h}$ . En littérature, ces valeurs indiquent que la fixation des molécules chargées d'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone, généralement se fait par l'interaction électrostatique formant une couche adhérente insoluble et protectrice [3]. Ces valeurs montrent aussi que la physisorption est plus dominante que la chimisorption de l'huile essentielle sur la surface de l'acier au carbone.

### III.2.1.5. Effet de la température du milieu

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur.

L'augmentation de la température peut avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. En effet, une élévation de température favoriserait la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [4].

Cette partie du travail consiste à étudier l'effet de l'augmentation de la température du milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M sur les propriétés anticorrosion de l'acier pour une concentration bien définie de l'huile essentielle pour les deux cas : l'ajout de huile de l'armoise (1,5 g/l) et l'ajout de huile de noyaux d'olives (2 g/l) avec le temps d'immersion est maintenu constant ( $t_{\text{im}} = 24 \text{ h}$ ).



**Figure III.10 :** Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M. Concentration de l'huile essentielle = 1,5g/l pour  $t_{\text{im}} = 24\text{h}$ .

La figure III.10 montre que la vitesse de corrosion de l'acier augmente avec la température de milieu ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M), Malgré nous avons ajouté une quantité importante de l'huile essentielle dans le milieu (1,5g/l pour l'armoise et 2g/l pour noyaux d'olives), ce qui explique que la

couche formée sur la surface de l'acier par l'adsorption de l'huile est détruit de plus en plus avec l'augmentation de la température permettant de la disparition de la couche formée et permettant l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat ce qui conduit à la dissolution de l'acier.

### III.2.1.6. Loi d'Arrhenius

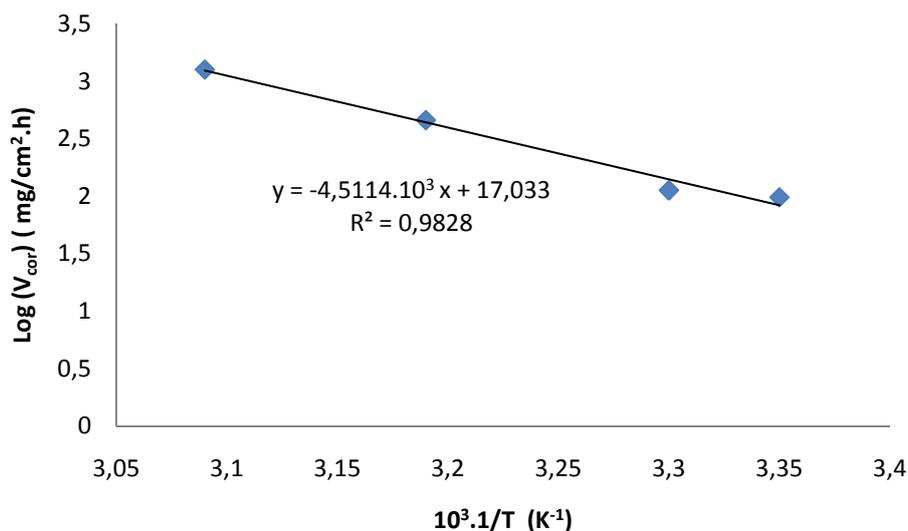
La loi d'Arrhenius permet de décrire la variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu. La loi d'Arrhenius est donc une loi empirique, ce qui signifie qu'elle est basée sur des résultats observés expérimentalement dans un grand nombre de cas (équation III.4) [5].

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

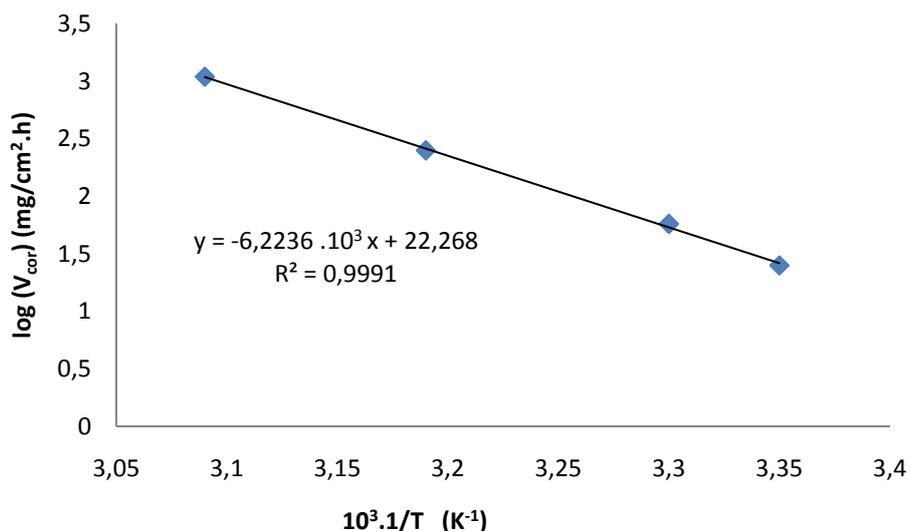
- V : Vitesse de corrosion ( $\text{mg. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) ; T : Température en K
- R : Constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).
- $E_a$  : Energie d'activation d'Arrhenius donnée en  $\text{J.mol}^{-1}$ .

Le tracé  $\log(V)$  en fonction de l'inverse de la température de la solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M sans et avec l'ajout de l'huile essentielle de l'armoise donne une droite linéaire (figure III.9.a et b).

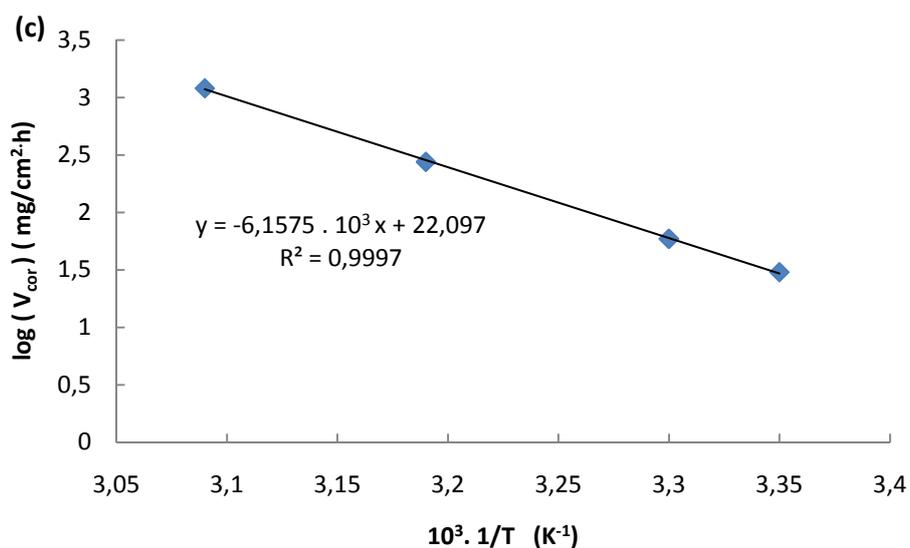
La pente de cette droite donne la valeur de  $-\frac{E_a}{2,303 R}$ .



**Figure III.11.a** : Courbe d'Arrhenius de  $\log(V)$  en fonction de la température du milieu sans huile essentielle.



**Figure III.11.b :** Courbe d'Arrhenius de  $\log(V)$  en fonction de la température du milieu avec l'huile essentielle de l'armoise (1,5g/l).



**Figure III.11.c :** Courbe d'Arrhenius de  $\log(V)$  en fonction de la température du milieu avec l'huile essentielle de noyaux d'olives (2g/l).

Les valeurs d'énergies d'activation sont calculées à partir des pentes des droites d'Arrhenius (Figure III.11. a, b et c). Les valeurs obtenues sont regroupées sur le tableau III.4.

**Tableau III. 5 :** Variation de l'énergie d'activation de l'huile essentielle ( $E_a$ ) (armoise (1,5 g/l) et noyaux d'olives (2 g/l)) sur la surface de l'acier à différentes températures pour  $t_{\text{im}} = 24$  h.

Inhibiteur	$E_a$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$ )
<b>Blanc</b>	86,38
<b>Huile essentielle de l'armoise</b>	119,16
<b>Huile essentielle de noyaux d'olives</b>	117,89

A partir des résultats du tableau III.4, nous remarquons :

- Les valeurs de l'énergie d'activation de dissolution de l'acier au carbone en présence de l'huile sont supérieures à celles correspondant à l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M seul.
- Notons que l'augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'huile peut être attribuée à la physisorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier carbone [6, 7].
- D'autre part les valeurs de l'énergie d'activation en présence de l'huile pour les deux cas sont les mêmes.

Selon de Souza et coll. [8], les faibles valeurs de l'énergie d'activation obtenues en présence de l'extrait aqueux par rapport à celles dans l'acide seul, indiquent une chimisorption de l'inhibiteur. Pour cette raison, nous pouvons dire que les inhibiteurs de ce type sont moins efficaces dans milieux très concentrés de l'acide sulfurique 1M.

En 1965, Radovici proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison.

Il distingue :

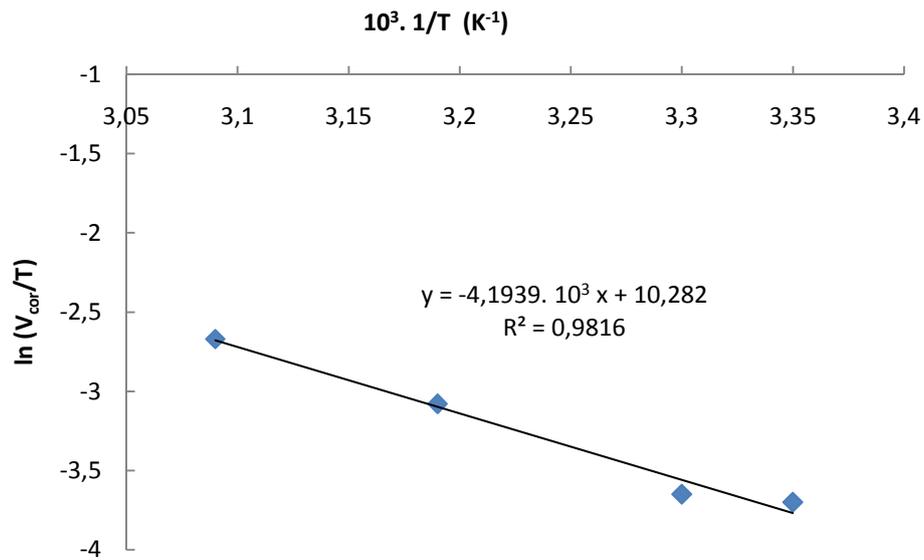
-Les inhibiteurs pour lesquels  $E_{ai} > E_a$ , qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

### III.2.1.7. L'enthalpie et l'entropie d'adsorption

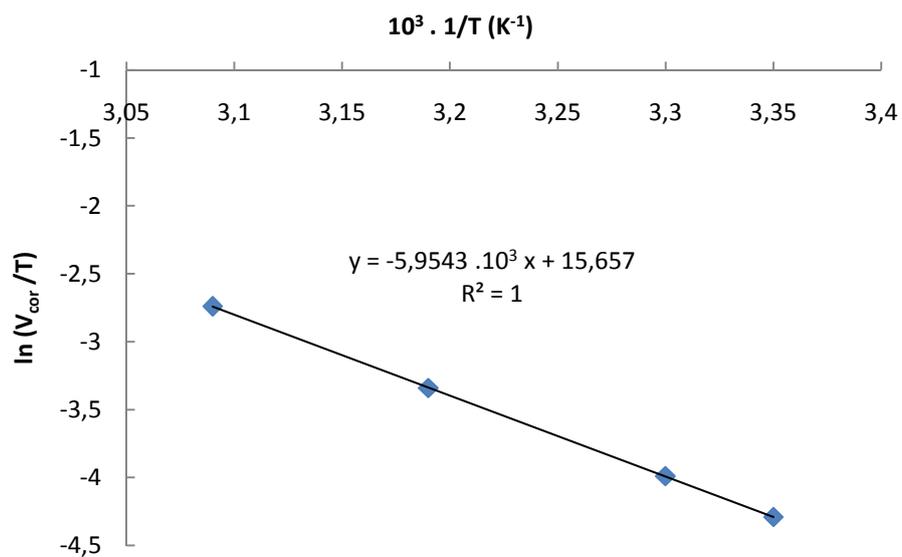
Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, et ce selon l'équation suivante [2] :

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

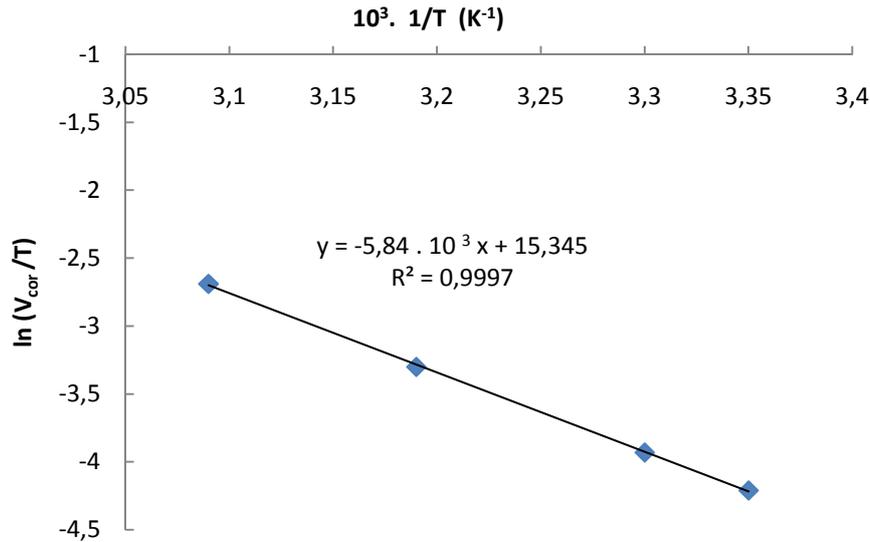
Où K : la vitesse de la réaction ;  $\Delta H_{ads}$  : l'enthalpie d'adsorption ( J.mole<sup>-1</sup>);  $\Delta S_{ads}$  : l'entropie d'adsorption( J. mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>); R: Constante des gaz parfaits (R = 8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>); T : température du milieu (K); N : nombre d'Avogadro (6,022 .10<sup>23</sup> molécule .mole<sup>-1</sup>) et h : constante de Plank (6,626 .10<sup>-34</sup> J.sec .mole<sup>-1</sup>).



**Figure III.12.a :** Courbe de  $\ln(V_{cor}/T)$  en fonction ( $1/T$ ) de l'acier immergé dans la solution  $H_2SO_4$  1M pendant 24h, (a) : sans l'ajout de huile.



**Figure III.12.b :** Courbe de  $\ln(V_{cor}/T)$  en fonction ( $1/T$ ) de l'acier immergé dans la solution  $H_2SO_4$  1M pendant 24h, avec l'ajout de l'huile essentielle de l'armoise (1,5g/l).



**Figure III.12.c :** Courbe de  $\ln(V_{cor}/T)$  en fonction  $(1/T)$  de l'acier immergé dans la solution  $H_2SO_4$  1M pendant 24h, avec l'ajout de l'huile essentielle de noyaux d'olives (2 g/l).

Les figures III.12.a, b et c 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 l'armoise (1,5 g/l) ou noyaux d'olives. Les droites obtenues ont une pente égale à  $-(\frac{\Delta H_{ads}}{R})$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_{ads}}{R}$ . Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de  $\Delta H_{ads}$  et  $\Delta S_{ads}$ . Les valeurs des enthalpies  $\Delta H_{ads}$  et des entropies  $\Delta S_{ads}$  sont données dans le tableau III.6.

**Tableau III.6 :** Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle (armoise (1,5 g/l) et noyaux d'olives (2 g/l)) sur la surface de l'acier à différentes températures pour  $t_{im} = 24$  h .

Inhibiteur	$\Delta H_{ads}$ (kJ.mole <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{ads}$ (J mole <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup> )
Sans huile essentielle	34,36	-112,05
<i>Huile essentielle de l'armoise</i>	49,50	- 67,36
<i>Huile essentielle de noyaux d'olives</i>	48,55	-69,96

A partir de l'étude thermodynamique de l'adsorption pour les deux cas, nous pouvons tirer des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier. En effet,

la physisorption pour les deux cas, est un processus endothermique ( $\Delta H^{\circ}_{ads} > 0$ ). L'augmentation de l'enthalpie d'adsorption correspond à une diminution de la dissolution du métal.

La valeur élevée et négative de l'entropie standard  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  en présence de l'huile essentielle pour les deux cas, traduit une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées [5].

Les données thermodynamiques confirment la physisorption d'huile essentielle pour les deux cas, sur la surface de l'acier au carbone en milieu  $H_2SO_4$  1M.

### III.3. Etude comparative

Dans le but de comparer les deux inhibiteurs de sources végétales différentes pour lutter contre la corrosion de l'acier C38 dans un milieu corrosives, nous avons réalisé une étude comparative entre les deux effets, l'un est un huiles essentielles de l'armoise blanche, le deuxième est un huile essentielle de noyaux d'olives.

Cette étude est basée sur quelques paramètres essentiels obtenus tels que : la vitesse de corrosion, l'efficacité inhibitrice, l'effet de la température du milieu, les paramètres thermodynamiques de l'adsorption et enfin sur l'évolution de potentiel et l'intensité de corrosion.

- Les deux huiles essentielles possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier dans  $H_2SO_4$  1M à 25°C formant une couche barrière insoluble et protectrice. Ceci révèle à la diminution de la vitesse de corrosion et l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec une concentration maximale :

a) de l'armoise de 1,5 g/l pour une efficacité de valeur d'environ 44 %.

b) de noyaux d'olives de 2 g/l pour une efficacité de valeur d'environ 40%

- L'anoblissement de potentiel de corrosion de l'acier au carbone est révélé par le déplacement de potentiel de corrosion de l'acier par l'ajout :

a) de 1,5 g/l de l'huile d'armoise vers à une valeur de - 605,7 mV/ECS.

b) de 2 g/l de l'huile de noyaux d'olives vers à une de - 639,6 mV/ESC.

Alors qu'il était sans inhibiteur est de - 651,7 mV /ECS.

- La diminution de l'intensité de corrosion de l'acier au carbone après l'ajout

a) de 1,5 g/ de l'huile de l'armoise est de 0,859  $\mu A/cm^2$

b) de 2 g/l de l'huile de noyaux d'olives est de 0,994  $\mu A/cm^2$

Alors qu'elle était de 1,7403  $\mu A/cm^2$

Ces valeurs permettent de dire que la couche formée pour les deux cas (ajout soit huile de l'armoise ou noyaux d'olives) empêchant ou retardant l'oxydation de l'acier au carbone ce qui forme une couche protectrice sur sa surface qui limite la dissolution de l'acier.

- La couche protectrice formée par l'adsorption de l'huile de l'armoise est détruite avec l'augmentation de la température du milieu (50°C), ce qui permet l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat ce qui conduit à la dissolution de l'acier. Ceci est révélé par la diminution de la vitesse de corrosion et par l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier. Même observation a été observée lorsqu'on ajoute l'huile de noyaux d'olives.
- Les valeurs de paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ,  $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ), lorsque on ajoute huile de l'armoise sont les mêmes qu'on ajoute l'huile de noyaux d'olives, montrant que l'adsorption obéit un isotherme d'adsorption de Langmuir, ce qui montre que l'adsorption se fait par une seule couche (monocouche). La valeur négative  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  montre que le phénomène d'adsorption est spontané. Le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier est un processus endothermique, révélé par les valeurs négatives de l'enthalpie ( $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$ ) favorisant et dominant la physisorption que la chimisorption de l'huile essentielle sur la surface de l'acier au carbone. L'augmentation de l'enthalpie d'adsorption correspond à une diminution de la dissolution du métal.
- La valeur élevée standard  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  en présence de l'huile essentielle pour les deux cas, traduit une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées

Les données thermodynamiques confirment la physisorption d'huile essentielle pour les deux cas, sur la surface de l'acier au carbone en milieu  $H_2SO_4$  1M.

#### III.4. Identification chimique des extraits par la méthode phytochimique

Dans la première approche, l'étude est basée sur l'évaluation des propriétés inhibitrices des huiles essentielles de noyaux d'olives et de l'armoise vis-à-vis la corrosion de l'acier C38 dans un milieu de  $H_2SO_4$  1M pendant 24 h.

La deuxième approche qui est plus classique, consiste à réaliser un criblage des principales familles chimiques présentes dans les noyaux d'olives et dans la plante de l'armoise, 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.4.1. Criblage phytochimique

Les tests de caractérisation sont basés sur des réactions de précipitation et de complexation 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, [6].

- 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 : 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 anthraquinones ont été mises en évidence grâce à la réaction de Borntraeger.

Les résultats ont été évalués comme suit :

- ++ : Fortement positif ;
- + : Faiblement positif ;
- - : Négatif.

Avant de commencer de faire les tests de phytochimiques, il faut d'abord connaître le mode de préparation de l'extrait issu de noyaux d'olives ou de l'armoise.

### III.4.2. Mode de préparation des extraits :

Dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé deux méthodes les plus simples de préparation des extraits de noyaux d'olives et de l'armoise : l'infusion et la macération durant la partie expérimentale.

#### III.4.2.1 Infusion [7] :

L'infusion, extraction à l'eau, est le mode le plus courant et 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.4.2.2. Macération [7]:

Il s'agit d'un processus d'extraction à température ambiante (15°-20°C). Le liquide employé peut être l'eau, l'alcool, parfois le vin. Le temps de macération dépend des propriétés intrinsèques de la drogue ; la macération à l'eau ne doit pas se prolonger trop longtemps pour éviter tout risque de fermentation ou de moisissure. Les drogues mucilagineuses (lin, guimauve) devront macérer environ une demi-heure, les drogues aromatiques ou amères entre deux et douze heures. Sauf indication médicale, les macérations se préparent à raison d'une part de plante pour vingt parts d'eau (d'alcool). Le temps de macération est généralement indiqué en heures.

#### III.4.3. Synthèses de la phytochimie qualitative :

##### III.4.3.1. Tanins [8] :

Ce sont des esters du glucose ou de l'acide gallique. Les propriétés biologiques de ces tanins sont en relation avec leur pouvoir de former des complexes avec les macromolécules, en particulier les protéines

Nous avons introduit dans chaque tube à essai 2 ml d'infusé de noyaux d'olives à 5% et 2 ml de l'armoise blanche à 5% dans un autre tube; 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



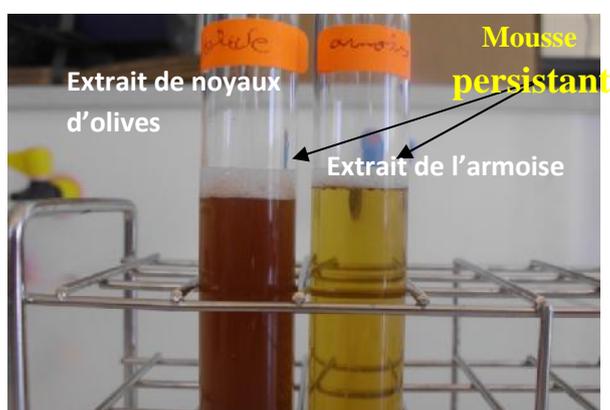
**Figure III.13:** Mise en évidence de tanins

### III.4.3.2 Saponosides [8]:

Les saponosides sont des molécules naturellement produites par des plantes ou des animaux, dont le rôle n'est pas encore clairement cerné. Ce sont des hétérosides complexes, appartenant aux terpènes cycliques (nom générique donné aux hydrocarbures saturés cycliques ou acycliques ayant pour motif de base le terpène) ou aux stéroïdes

Pour confirmer la présence des saponosides, nous avons choisi deux tests parmi les tests trouvés dans littérature, car tout dépend la disponibilité des produits chimiques.

Nous avons introduit 5 ml de la solution à tester (extrait de l'armoise ou de noyaux d'olives) qui sont bien mélangées avec 10 ml d'eau distillée pendant 2 mn.

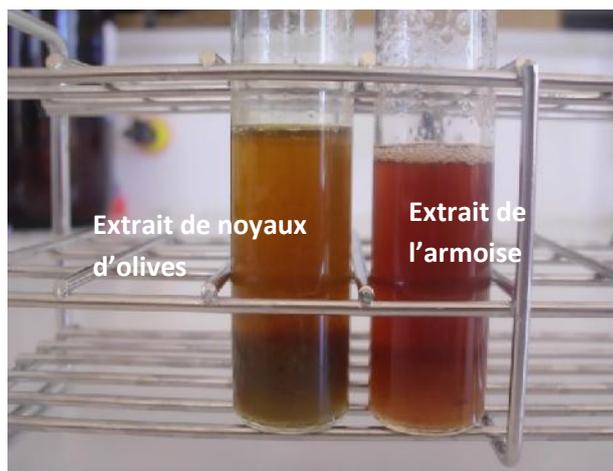


**Figure III.14:** Mise en évidence des saponosides

La figure III.14 montre la formation d'une mousse persistante après 15 mn, ce qui confirme la présence des saponosides.

#### **Test 2 :**

Nous avons pris deux tubes à essais, puis nous avons introduit 5 ml de la solution à tester dans chaque tube d'essai (l'extrait de noyaux d'olives ou de l'armoise blanche), qui est mélangé avec 2 ml de chloroforme et 3 ml d'acide sulfurique concentré.



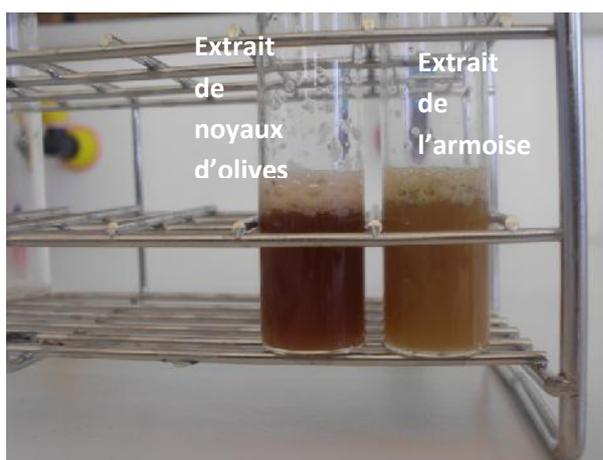
**Figure III.15:** Mise en évidence des Saponosides

D'après la figure III.15, nous observons une couleur rouge-marronne de la couche d'interface de l'extrait de noyaux d'olives plus remarquables que l'extrait de l'armoise indiquant la présence des saponosides (triterpènes hétérosidiques) dans ce dernier sous formes des traces.

#### III.4.3.3. Flavonoïdes [8] :

Les flavonoïdes sont des métabolites secondaires des plantes partageant tous une même structure de base formée par deux cycles aromatiques reliés par trois carbones :  $C_6-C_3-C_6$ , chaîne souvent fermée en un hétérocycle oxygéné hexa- ou pentagonal.

Nous avons traité 5 ml de chaque extrait avec quelques gouttes de HCl concentré. Et puis nous avons ajouté une quantité de tournures de magnésium pendant quelques minutes pour régir avec la solution à tester.



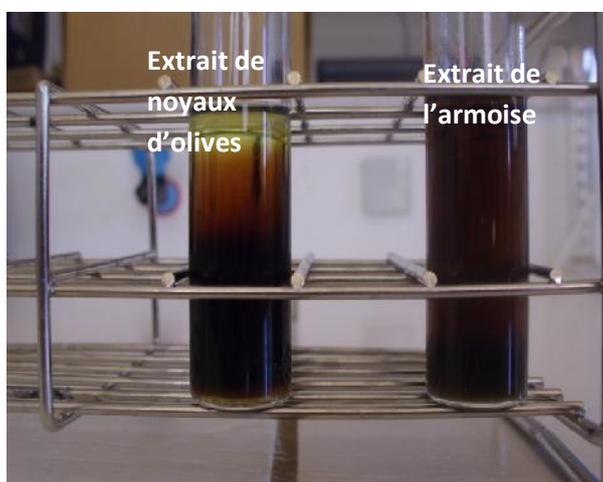
**Figure III.16:** Mise en évidence des flavonoïdes

La figure III.16 montre la présence des flavonoïdes est plus importantes dans l'extrait de noyaux d'olives que l'extrait de l'armoise. Ceci est confirmé par l'apparition d'une couleur rouge ou orange.

#### III.4.3.4. Glucosides [8] :

Les glucosides sont des produits du métabolisme secondaire des plantes. Ils se composent de deux 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 du glucoside et son absorption, voire son transport vers tel ou tel organe. L'effet thérapeutique est déterminé par la seconde partie, la plus active, nommée aglycone (ou aglucone).

Nous avons introduit 1 ml de chaque extrait dans le tube à essai, puis nous avons ajouté 5 ml d'acide acétique contenant des traces de  $\text{FeCl}_3$  et 5 ml d'acide sulfurique contenant des traces de  $\text{FeCl}_3$ .



**Figure III.17:** Mise en évidence des glucosides

La présence des glucosides est confirmée d'après la figure III.17 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 l'armoise, et une absence totale de ces phases pour l'extrait de noyaux d'olives.

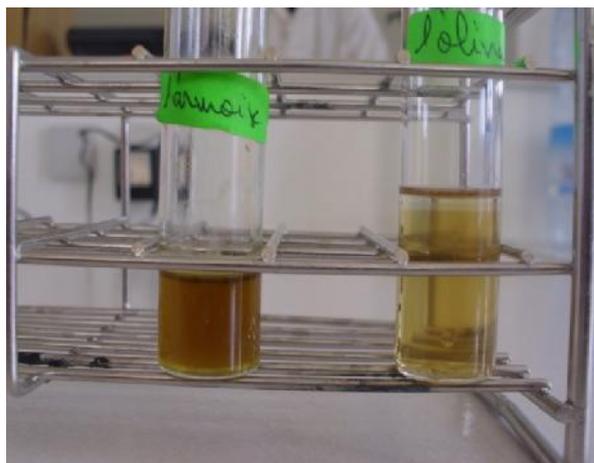
#### III.4.3.5. Anthracénosides [8]:

Les anthracénosides ou anthracéniques sont des dérivés des quinones (composés aromatiques oxygénés), plus particulièrement d'antraquinone (3 cycles aromatiques).

On les trouve dans l'aloès, les rhubarbes, les sénés, la bourdaine, le cascara, le nerprun. Toutes ces plantes sont laxatives.

Nous avons pris 25 ml de l'extrait à tester et ajoutons 15 ml d'HCl 10 %, et puis nous avons porté à reflux pendant 30 mn, et laisser à refroidir. La solution est extraire 3 fois avec 15 ml d'éther diéthylique afin d'obtenir deux phases, aqueuse et étherique. Le test de la présence des anthracénosides est basé sur la réaction de Borntrager.

Nous avons Evaporer 8 ml de la phase étherique, récupérer le résidu avec 2 ml d'eau chaude, ajouter quelques gouttes de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 10%.



**Figure III.18:** Mise en évidence des anthracénosides

D'après la figure III.18, nous avons observé l'apparition d'une faible coloration de rouge orangée dans les deux extraits, ce qui indique la présence des anthracénosides sous formes des traces.

#### **III.4.3.6 Alcaloïdes [8]:**

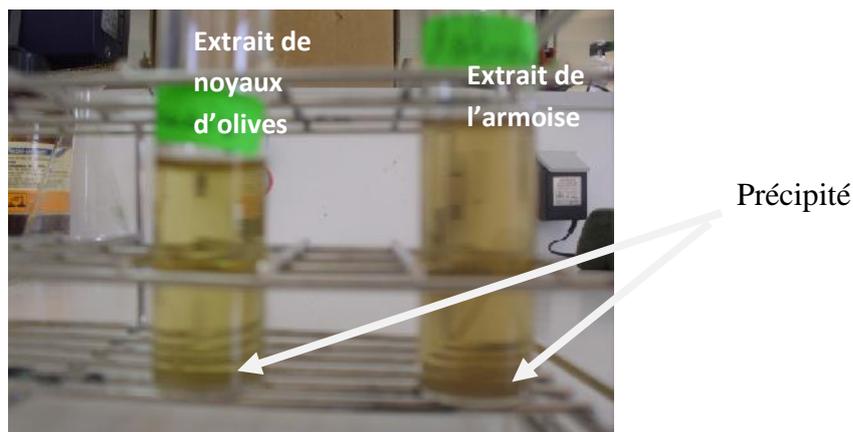
Les alcaloïdes sont un groupe diversifié de substances organiques azotés d'origine végétale, à caractère alcalin, de faibles poids moléculaires et présentant des structures complexes. La plupart des alcaloïdes sont issus des acides aminés et se trouvent dans environ 20% des espèces végétales.

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  $\text{HgCl}_2$  solubilisés dans 100 ml d'eau distillée [9].

*Réactif de Wagner* : 2 g de KI et 1,27g d' $\text{I}_2$  solubilisé dans 100 ml d'eau distillée [9].

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.19:** Mise en évidence des alcaloïdes

La figure III.19 montre l'apparition d'un précipité pour les deux cas de l'extrait, ce qui confirme la présence des alcaloïdes.

#### III.4.3.7. Antraquinones [8] :

L'antraquinone appartient à la famille chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques. C'est un dérivé de l'anthracène. Présent à l'état naturel chez un certain nombre d'animaux et de plantes, il est aussi une substance active de produit phytosanitaire.

Nous avons bouilli 1 g de la plante pour les deux cas, pendant quelques minutes en présence de 10 ml de KOH 0,5 N et 1ml d' $H_2O_2$  à 5%. Et puis nous avons refroidi le mélange, et filtré et enfin nous avons acidifié le filtrat avec l'acide acétique.

L'extraire de la solution acide obtenue avec 10 ml de benzène. Nous avons Agité l'extrait benzénique en présence de 5 ml de  $NH_4OH$ .



**Figure III.20:** Mise en évidence des Antraquinones

La figure III.20 montre une réaction positive révélant par la formation d'une couleur rouge au niveau de la couche alcaline pour l'extrait de noyaux d'olives, par contre une réaction négative révèle pour l'extrait de l'armoise montrant l'absence totale des antraquinones. Les résultats obtenus par la phytochimie effectuée sur noyaux d'olives et l'armoise ont été reportés sur le Tableau III.7

**Tableau III.7** Criblage phytochimique de l'extrait de noyaux d'olives et de l'armoise blanche.

		Extrait de noyaux d'olives	Extrait de l'armoise
Tanins		+ +	+ +
Saponosides	Test 1	+ +	+ +
	Test 2	+ +	+
Flavonoïdes		+ +	++
glucosides		-	+
Anthracénosides		+	+
Alcaloïdes		++	++
Antraquinones		+ +	-

+ + Présence    + Traces    - Absence

D'après le tableau III.7 nous remarquons que l'extrait de noyaux d'olives et de l'armoise riches en quantités importantes de substances organiques azotés et parfois oxygénés. Ces substances généralement sont hétérocycliques aromatiques tel que : Tanins Saponosides, Flavonoïdes et l'Alcaloïde pour cette raison sur laquelle, on a utilisé les extraits ou leurs huiles essentielles comme un inhibiteur de corrosion dans des milieux agressifs.

**III.5. Références**

- [1] H. Amar, A. Tounsi, A. Makayssi, A. Derja, J. Benzakour, A. Outzourhit, « Corrosion inhibition of armco iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media », *corr. Sci.* 49(2007) 2936-2945.
- [2] M. Faustin, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », thèse de doctorat (2013), Université des Antilles et de la Guyane.
- [3] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani et J. P. Crousier, *Materials Chemistry*, 7 (1982) 587.
- [4] T. Szauer, A. Brandt, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1257.
- [5] S. Sankarapapavinasam, F. Pushpanaden, M.F Ahmed., *Corros. Sci.* 32 (1991) 193.
- [6] JB. Harborne, *Phytochemical Methods. A guide to modern techniques of plant analysis*, Chapman & Hall, London (1998).
- [7] J. Volak, J. Stodola, *Planets medicinal*, Gründ
- [8] I.E .Gilderne, F.R. Hoffman. «les huiles essentielles ». Tome I, edition schemmal.(1912).
- [9] Bruneton, 1999.

# **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 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'utilisation des extraits de l'armoise blanche et les noyaux d'olives afin d'offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier C38 en milieu acide sulfurique 1 M.

L'obtention de l'huile essentielle de la partie aérienne de la plante d'armoise blanche et noyaux d'olives a été accomplie par hydro-distillation à l'aide d'un dispositif de type clevenger.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'huile essentielle pour les deux cas, s'est articulée autour de deux axes principaux : Le premier consiste à déterminer l'efficacité inhibitrice d'extrait aqueux vis-à-vis de la corrosion de l'acier C38 en milieu acide  $H_2SO_4$  ainsi que les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier, notamment la température et la concentration. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé deux méthodes différentes : la première est une méthode gravimétrie (la perte de masse) et la deuxième est une méthode stationnaire : tracez les courbes de polarisation.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 1,5 g/L de l'armoise et pour une concentration de 2 g/l de, avec un pourcentage de 46,3 % pour l'extrait de plante de

l'armoise. La courbe de la variation de la vitesse de corrosion a montrée une diminution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration.

L'effet du temps d'immersion a également été réalisé, cette étude effectuée pour une concentration de 2 g/L a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique

L'adsorption de l'extrait sur la surface de l'acier en milieu acide sulfurique suit l'isotherme de Langmuir, les valeurs obtenue des constantes d'adsorption de la plante sont caractéristiques d'une forte adsorption chimique de l'inhibiteur à la surface de l'acier, les valeurs négatives de ( $G$ ) pouvant indique le processus d'adsorption est spontané.

Le deuxième consiste à étudier plus en détail l'influence de l'effet de la température du milieu (25C°-50C°) sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier C38 par l'huile essentielle de l'armoise à une concentration fixe (2 g/l). a cet effet une approche thermodynamique se fait, en traçant la courbe de variation de la vitesse de corrosion qui nous a permis, tout d'abord, de quantifier plusieurs paramètres thermodynamiques, à savoir, les énergies d'activation  $E_a$ , les enthalpies d'activation ( $H^{\circ}_{ads}$ ) et les entropies d'activation ( $S^{\circ}_{ads}$ ). L'utilisation d'extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion est une thématique de recherche en développement comme en témoigne le nombre annuel croissant de publications dans les revues internationales sur ce sujet. Ces extraits naturels contiennent, en effet, de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins, ...) « écologiques », aisément disponibles, renouvelables et pouvant offrir des propriétés inhibitrices de la corrosion pour de nombreux alliages métalliques en fonction.

Nous nous sommes intéressés à l'extraction et à l'étude électrochimique des alcaloïdes, flavonoïdes, tanins) issus de noyaux d'olives et l'armoise avec comme objectif d'inhiber la corrosion de l'acier C38 en milieu acide 1M. Le criblage de phytochimie confirme la présence dans les deux extraits (noyaux d'olives et l'armoise) des substances organiques azotés et parfois oxygénés sous formes hétérocycliques aromatiques. Ceci est affirmé par la présence des Tanins, des Saponosides, des Flavonoïdes et des Alcaloïdes. Ces substances peuvent adsorber sur la surface de l'acier formant une couche protectrice. La présence de cette couche est confirmée par l'amélioration des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier C38 en milieu acide sulfurique 1 M par l'ajout de ces huiles

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.