

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ « DR. MOULAY TAHAR » DE SAÏDA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire

De fin d'études pour obtenir le diplôme de licence en

chimie

Option : chimie organique

Présenté par :

M^r Moussouni abdelkrim

M^r Souane abdelkrim

--- ○○○○ ---

Thème :

Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion de l'acier C 38 en milieu acide par l'huile essentielle de l'armoise blanche

--- ○○○○ ---

Soutenu le : 30/06/2013 Devant la commission du jury, composée par :

Président:	Mr A. GUENDOUI	Maitre Assistant A	U. Saida
Examineur :	Mr S. MERAH	Maitre Assistant A	U. Saida
Examineur :	Mr H. B. OUICI	Maitre Assistant A	U. Saida
Encadreur :	Mr N. GHALI	Maitre Assistant A	U. Saida
Membre invité	M^{eme} M. CHABANI	Maitre Assistant A	U. Saida

Année universitaire 2012/ 2013

REMERCIEMENTS

*À l'orée de ce modeste travail, nous Tenons à exprimer nos vifs remerciements et
notre profonde gratitude :*

*- À notre promoteur M «N. GHALI » pour son aide appréciable, sa disponibilité,
et ses conseils fructueux qui nous ont facilité la réalisation de ce travail.*

*- Nous s'exprimons respectueux remerciement à Mr «A. GUENDOUI» d'avoir
accepté de présider les jurys de soutenance ;*

*- Nous adressons également nos remerciements très respectueux à Mr « S.
MERAH» et Mr «H. B. OUICI» qui n'ont pas hésité de nous faire l'honneur et
le plaisir en acceptant de juger ce travail ;*

- À tous qui nous ont aidés à réaliser ce travail ;

*- À tout le corps enseignants de l'université Moulay Tahar qui a contribué à
notre formation;*

Merci à tous.

Dédicaces

Nulla expression ne saurait exprimer mes profonds sentiments envers tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont apporté, tout au long de mes études : Soutien, aide, réconfort et conseils et pour qui je porte du respect, de l'affection et de la reconnaissance. C'est à travers ces mots que je dédie ce travail :

A ma chère mère

Tu as tout fait pour mon bonheur et ma réussite. Que ce travail, qui t'est particulièrement dédié et qui représente l'aboutissement de tes sacrifices et encouragements, soit le modeste témoignage de ma grande affection, mon éternel amour et mon obéissance. Sans toi, je ne serais jamais ce que je suis.

Que Dieu te préserve pour nous et t'accorde bonne santé et longue vie.

A mon cher père

Aucune dédicace ne pourrait exprimer toute ma reconnaissance pour le soutien moral et matériel que tu n'as cessé de prodiguer. Je ne te remercierais jamais assez pour tout ce que tu as fait pour moi. Tu as su me soutenir et tu n'as cessé de m'encourager à réaliser ce travail. Je suis très fière d'avoir réalisé ce que tu as tant attendu de moi.

Que Dieu te préserve pour nous et t'accorde santé, bonheur et prospérité.

A Mes frères et mes sœurs Naima Habib, Khadîdja, Malika et Fatna.

Sans oublier un spéciale dédicace a ma Grande mère qui auraient été si fiers de voir se que je suis devenue. Merci.

A tous les membres de ma famille chacun de son prénom.

A mes amis : chacun de son nom.

A tout mes collègues de la promotion de 2012/2013.

MOUSSOUNI

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Les plus chères personnes dans la vie : ma mère et mon père.

A mes frères et mes sœurs : nasraddine et maamar et amina et nassira

Toute ma famille : souane et chakir

A tous mes amis : A. ammour et N.akkou et F.bouzide et K.atighe et

A.mejdoub et A.moussouni et A.rahmani et K.khorsi .

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

SOUANE Abdelkrim

Introduction.....1

Chapitre I : Etude théorique de la corrosion

I. Définition.....3

I.2. Les facteurs de la corrosion.....3

I.2. Origine et classification des différents types de corrosion.....4

I.2.1. Corrosion uniforme.....4

I.2.2. Corrosion localisée.....4

I.3.1. Effet de la température.....5

I.3.2. Effet de l'acidité.....5

I.3.3. Réaction de corrosion.....5

I.4.corrosion du fer.....6

I.4.1.Corrosion du fer en milieu aqueux [02].....6

I.4.2.corrosion dans des milieux acides.....7

I.4.2.1.En milieu aéré acide.....7

I.4.2.1.En milieu non aéré acide.....8

I.5. Diagramme de pourbaix du fer [03].....8

I.6. Inhibiteur de corrosion.....10

I. 6.1. Généralité.....10

I.6.2. Définition.....10

I.6.3. Propriétés.....10

I.6.4. Utilisation industrielles courantes.....11

I.6.5Classement des inhibiteurs.....11

I.6.6.1. Par domaine d'application.....12

I.6.6.2. Inhibiteurs organiques.....12

I.6.6.3. Inhibiteurs minéraux (inorganiques).....13

I.6.6.4. Par réaction partielle.....13

I.6.6.5. Inhibiteurs anodiques.....	13
I.6.6.6. Inhibiteurs cathodiques.....	13
I.6.6.7. Inhibiteurs mixtes.....	13
I.6.7. Par mécanisme réactionnel.....	14
I.6.7. 1.Mécanismes d'action électrochimique.....	14
I.6.7.2. Mécanismes d'action interraciaie.....	14
I.6.7.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	14
I.6.7.2.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.....	15
Références.....	16

<p><i>Chapitre II. Etude bibliographique sur l'armoise blanche</i></p>

II.1.1. Définition.....	17
II.1.2. Répartition géographique.....	17
II.1.2. 1. Dans le monde.....	17
II.1.2. 2. En Algérie.....	18
II.2. Armoise blanche.....	18
II.2.1. Descriptions de la plante.....	18
II.2.2. Classification.....	18
II.2.3. Appellations de la plante.....	19
II.3. la cueillette.....	19
II.3.1 .A quel moment cueillir les plantes.....	19
II.3.2. Comment procéder à la cueillette	19
II.4. Séchage.....	20
II.4.1. Comment sécher les plantes.....	20
II.4.2. Comment garder les plantes séchées.....	21
II.5. Les huiles essentielles.....	21

II.5.1. Définition.....	21
II.5.2. Composition chimique des huiles essentielles.....	22
II.5.3. Etats naturel et localisation des huiles.....	22
II.5.4. Constituants des huiles essentielles.....	23
II.6. Le mode d'extraction.....	24
II.6.1. Hydro distillation (distillation à l'eau).....	24
II.6.2. La distillation par entraînement à vapeur d'eau.....	25
II.6.3. Extraction par fluide supercritique (SFE).....	25
II.7. Les huiles essentielles de l'armoise blanche :	26
II.7.1. Constituants chimiques des HE de l'armoise blanche.....	26
II.8. Références	28

<p><i>Chapitre III : Matériaux, techniques et résultats expérimentaux</i></p>
--

III.1. Matériels et technique.....	30
III.1. Matériel Végétal.....	30
III.2. Extraction des huiles essentielles.....	30
III.2. Détermination du rendement en huile essentielle.....	31
III.2. Dispositif expérimental de corrosion.....	32
III.3. Méthode gravimétrie.....	32
III.4. Résultats expérimentaux.....	33
III.4.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier.....	33
III.4.2. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier.....	34
III.4.3. Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	36
III.4.4. Effet de la température du milieu.....	38
III.4.4.1. Vitesse de corrosion de l'acier.....	38
III.4.4.2. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier.....	39

Sommaire

III.4.4.3. Loi d'Arrhenius.....	40
III.4.4.4. L'enthalpie et l'entropie d'adsorption.....	41
Conclusion.....	43

Introduction

INTRODUCTION

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents etc... et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit National Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes pourraient être économisées par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection.

L'utilisation d'inhibiteurs pour le contrôle de la corrosion des métaux et alliages qui sont en contact avec l'environnement agressif est une pratique acceptée. Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés et sont étudiés pour investiguer leur potentialité d'inhibition de corrosion. Toutes ces études révèlent que les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent N, S et O, ont montré une efficacité d'inhibition significative.

Mais, malheureusement, la plupart de les composés sont non seulement coûteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants. Ces effets toxiques ont conduit à l'utilisation de produits naturels comme agents anticorrosion qui sont écologiques et inoffensifs.

Très récemment de nombreuses alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont été développées, allant des terres rares aux composés organiques.

Les extraits de plantes sont devenus importants et acceptables pour l'environnement, source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs. Elles ont les sources d'ingrédients riches qui ont une efficacité d'inhibition très élevée.

L'activité d'inhibition de la corrosion dans beaucoup de ces extraits de plantes pourrait être due à la présence de constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, flavonoïdes etc.

Même la présence de tanin, cellulose et des composés polycycliques améliore normalement le film formé à la surface du métal, ce qui aide à la protection contre la corrosion.

Depuis quelques années, les recherches sur les inhibiteurs de corrosion se multiplient et ce pour plusieurs raisons : des contraintes écologiques, qui obligent à rechercher de nouvelles formulations "vertes" pouvant se substituer à des composés toxiques, et déjà ou en voie

d'être interdits par la législation actuelle, comme les formulations à base de Cr (VI), de composés organiques. On remarque la nécessité de proposer sur le marché des inhibiteurs biodégradables et hydrosolubles. Pour cela on s'oriente vers les extraits de plantes (feuilles, fleurs, racines). Les extraits sont faciles à obtenir, ne sont pas chers et ne contiennent toujours plus d'un produit organique, donc l'inhibition de la corrosion est améliorée par l'effet de synergie.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'interaction entre les huiles essentielles de l'armoise et la surface de l'acier au carbone dans un milieu acide à différentes température.

Le présent document est subdivisé en trois chapitres essentiels :

Dans le premier chapitre, nous donnons les notions théoriques essentielles sur la corrosion d'une façon générales et en particulier sur la corrosion du fer dans un milieu acides.

Dans le deuxième chapitre, nous donnons des étude bibliographique sur la plante de l'armoise blanche. Nous définissons la plante et leur classification. Nous parlons aussi sur les huiles essentielles de l'armoise blanches, et différentes méthodes de l'extraction de la plantes.

Le troisième chapitre comporte deux parties essentielles. La première partie est consacrée à l'optimisation de la concentration de l'huile essentielle de l'armoise ajout dans la solution de HCl 1M à température constante (25 °C) à différents temps d'immersion. La seconde consiste à étudier l'effet de la température du milieu dans l'intervalle (25 à 60 °C) pour une concentration optimale de l'huile essentielle de l'armoise (2g/l) pour un temps d'immersion égale 24 h.

Chapitre I

Chapitre I :

Etude théorique de la corrosion

I. Définition

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 interrassiale irréversible d'un matériau avec son environnement [1].

I.2. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1).

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps.
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Concentration du réactif ➤ Teneur en oxygène ➤ pH du milieu ➤ Température ➤ Pression 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Composition de l'alliage ➤ Procédés d'élaboration ➤ Impuretés ➤ Traitement thermique ➤ Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Etat de surface ➤ Forme des pièces ➤ Emploi d'inhibiteur ➤ Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Vieillessement ➤ Tensions mécaniques ➤ Modification des revêtements protecteurs

I.2. Origine et classification des différents types de corrosion

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

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

I.2.1. Corrosion uniforme

La corrosion peut être soit généralisée sur toute la surface du matériau qui joue le rôle à la fois d'anode et de cathode et on l'appelle *corrosion uniforme* (figure I.1.a).

I.2.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée, c'est un phénomène où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement (figure I.1.b).

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

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

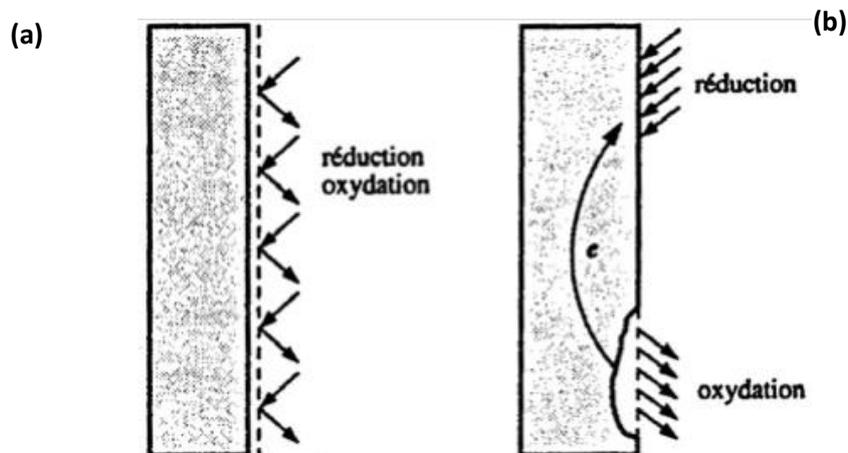


Figure I.1. Corrosion uniforme (a) et localisée (b) d'un métal

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

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

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

I.3.1. Effet de la température

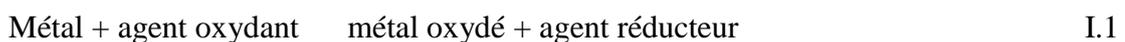
Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [5].

I.3.2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [6].

I.3.3. Réaction de corrosion

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.1.



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



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).



La rouille désigne un mélange complexe de différentes phases, cristallines et amorphes, d'oxyde et d'hydroxyde de fer. Sa composition varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition à l'atmosphère. De plus, elle varie entre l'intérieur et l'extérieur de la couche. En effet, les couches de rouilles contiennent normalement une partie intérieure (adjacente du métal) relativement dense, formée de magnétite (Fe₃O₄) et de phases amorphes du FeOOH, ainsi qu'une partie extérieure poreuse, principalement constituée de lépidocrocite (FeOOH) et de goethite (FeOOH) [3].

I.4.corrosion du fer

I.4.1.Corrosion du fer en milieu aqueux [02]

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 :



Ou M est le métal, Oxo l'oxydant, Mn+ un ion métallique et R le réducteur.

Les différents types d'étapes qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblés sur le schéma de la

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

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

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

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

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 l'oxydation anodique étant localisées en deux zones distinctes :



En solution aqueuse, un équilibre électrochimique peut mettre en jeu des protons H⁺. Le potentiel électrochimique d'un tel système va donc dépendre de la concentration en H⁺, c'est à dire du pH. On représente cette dépendance à travers des diagrammes potentiels – pH ou diagrammes de Pourbaix [4].

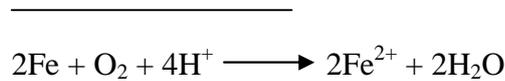
I.4.2.corrosion dans des milieux acides

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et au cours du

temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré. Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante [21]. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

I.4.2.1. 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.4.2.1. 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.5. Diagramme de pourbaix du fer [03]

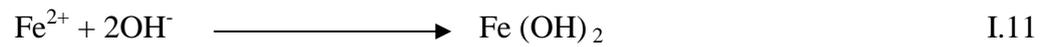
Sur un diagramme de potentiel de PH. On regroupe. Sous forme graphique. Un ensemble d'informations relatives aux équilibres qui peuvent se manifester entre différentes espèces chimiques comportant un même élément à différentes espèces d'oxydations. Ces espèces ne peuvent être formées les unes des autres 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(03).

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

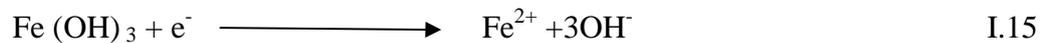
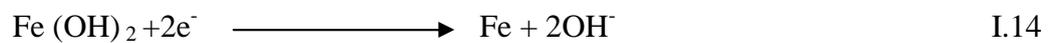
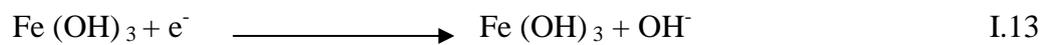
Pourbaix a inventorié toutes les réactions chimiques et électrochimiques pouvant se produire entre un métal et l'eau. Et a définies domaines de stabilité des espèces chimiques en fonction du potentiel de l'électrode et le PH

En étudiant un tel diagramme. Il est nécessaire de prendre en compte d'autres types de réaction qui peuvent apparaître

Les 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 E-pH du fer est représenté sur la figure I.2 (pour des activités de 10^{-6})

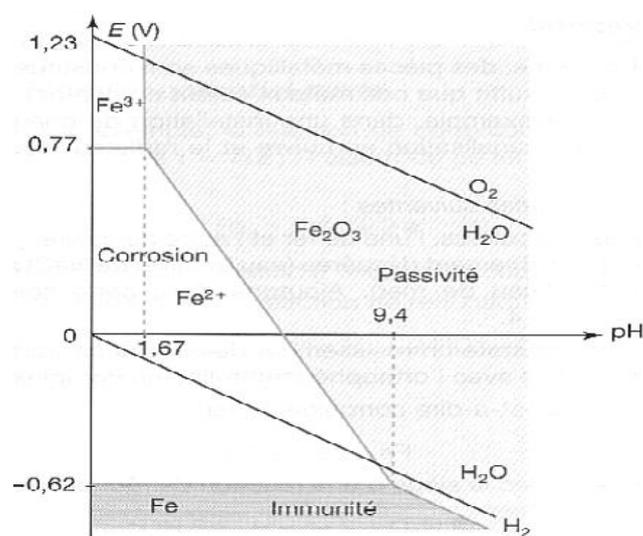


Figure I.2 : Diagramme de pourbaix du fer

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

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

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

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

I.6. Inhibiteur de corrosion

I. 6.1. 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, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [8],

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 sels de déneigement, 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 [9].

I.6.2. 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 » [10].

I.6.3. Propriétés

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

I.6.4. Utilisation industrielles courantes

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

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

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

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

I.6.5 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) [11, 15, 16,17]. 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.

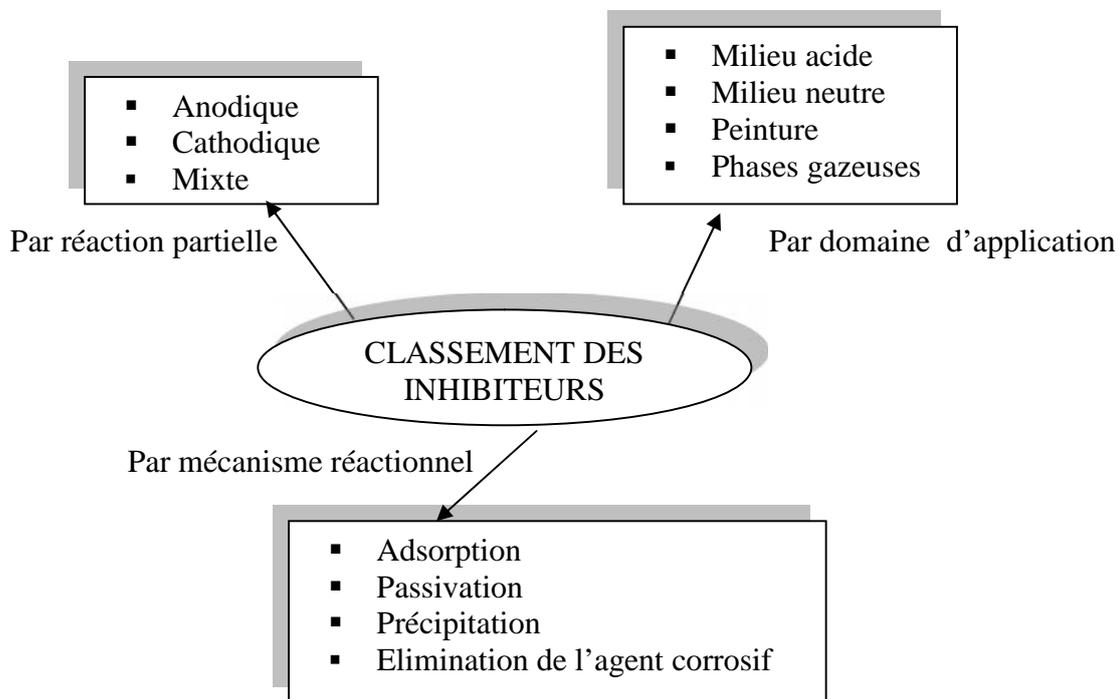


Figure I.3. Classement des inhibiteurs de corrosion.

I.6.6.1. Par domaine d'application

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

I.6.6.2. Inhibiteurs organiques

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 ($-NH_2$),

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

I.6.6.3. Inhibiteurs minéraux (inorganiques)

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca²⁺ et Zn²⁺. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [13, 16,16].

I.6.6.4. 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) [18].

I.6.6.5. Inhibiteurs anodiques

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

I.6.6.6. Inhibiteurs cathodiques

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

I.6.6.7. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [15].

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.6.7. Par mécanisme réactionnel

I.6.7.1. 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).

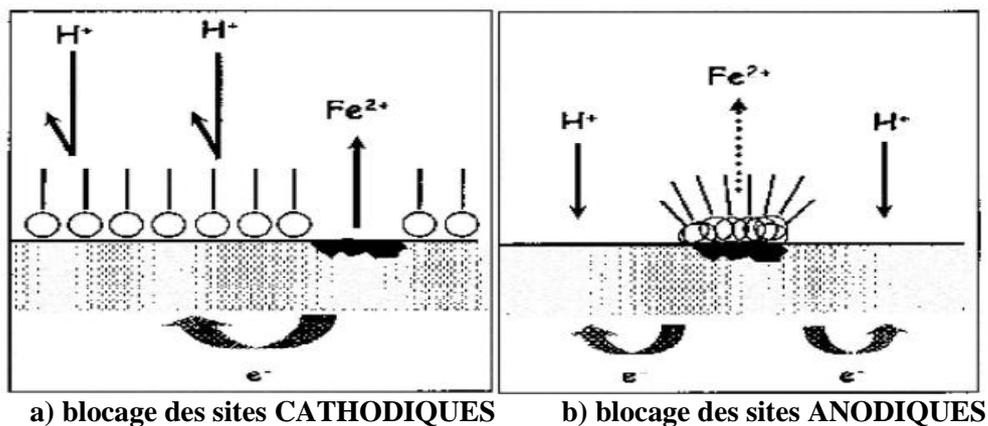


Figure I.4 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

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 piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : 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.6.7.2. Mécanismes d'action interraticiale

I.6.7.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

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, London) 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_{corr}) 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

10 d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

I.6.7.2.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [22-24]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

References

- [1] K. E. Heusler, D. Landolt and S. Trasatti, " Electrochemical corrosion nomenclature". *Pure Appl. Chem.* 61 (1989)19-22.
- [2] M. Fontana, "Corrosion Engineering". Mc Grawhill International Edition, New York, (1987).
- [3]. 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.
- [4]. [http:// www.wikipedia.org/wiki/corrosion_aqueuse](http://www.wikipedia.org/wiki/corrosion_aqueuse)
- [5]. 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, Février 2004, pp 21-
- [6]. H. Uhlig , « corrosion et protection . Ed. DUNOD, Paris (1970) 87-102
- [7]. P.OLAV GARTLAND, "Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines", *Corr Ocean USA*, Paper n° 83, Nace, Houston, 1998, p 83.
- 3 D. Landolt
Corrosion et chimie de surface des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires de Romandes, Lausanne, 1993.
- [8] H.E.Waldrip," Corrosion" 4 (1948)p 61.
- [9] E. Hamner Norman," Scope and importance of inhibitor technology. In : Et By C.C. Nathan, Houston, NACE" *Corrosion Inhibitors* 1973, p.28-41.
- [10] Nace Glossary of Corrosion Terms." *Materials Protection* " 4 (1965)p 79.
- [11]C. Fiaud, C. Lemaitre *Corrosion et anticorrosion*, chapitre 13. " Lavoisier, Paris . " (2002).p52
- [12] NACE Glossary of corrosion Terms." *Materials Protection*“, (1965).p 79
- [13]K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE." Paris VI. Déc" (2005).
- [14] C.FIAUD, *Inhibiteur de corrosion* , Université Pierre & Marie curie, ENSC, "Paris. Techniques de l'ingénieur ", *Traité corrosion – Vieillissement* , Vol. Cor 1005,(2006) p. 1-14 .
- [15] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, " Lausanne ", Vol. 12 (1997).
- [16] G. Trabanelli, V. Carassiti, *Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York (1970).
- [17] S. Bradford," *Corrosion and Protection*,Van Nostrand Reinhold", New York (1992).
- [18] E. Schaschl ,"Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors". In : Ed. by C.C. Nahan,NACE ,Houston, P.28 (1973).
- [19] M. B, "les inhibiteurs de corrosion ", *CRD/SH/CALCOR*, p. 34-38,

17 mai (1995)

[20] D. LANDOLT, “ Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux “, Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, p188-200

[21] 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, p.245-266.

[22] P. Lorbeer, W.J.” Lorenz. Electrochim. Acta”, 25 (1980) 375.

[23] F. Mansfeld, W. M. Kendig, W. J.” Lorenz, J. Electrochem”. Soc., 32 (1985) 290.

[24] F. H. Karman, I. Felhosi,. “Electrochim. Acta “,(1998)p 75.

Chapitre II

Chapitre II.

Etude bibliographique sur l'armoise blanche

II.1. Généralité sur le genre *Artémisia*

II.1.1. Définition

Les *Artémisia* sont des composées tubiflores de la tribu des Anthémidiées. Ce sont des herbes odorantes à feuilles alternées très divisées à fleurs jaunes toutes tubuleuses, groupées en capitules. Le fruit est un akène comprimé dépourvu de côtes, sans aigrette ni couronne membraneuse au sommet [1].

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 [2].

Plante vivace aromatique à feuilles grises moyennes, argentées et duveteuses sur la face inférieure. Fleurons brun-rouge [3].

II.1.2. Répartition géographique

II.1.2. 1. Dans le monde

Un grand nombre d'armoise (environ 250 espèces) sont réparties à travers l'hémisphère nord [2]. L'aire de répartition du genre *Artémisia* est très vaste, elle se tend en Asie occidentale et dans toute l'Europe.

Cependant, *Artémisia 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 [4].

Espèce de l'armoise blanche présente en Espagne, en Afrique du nord et en Asie occidentale (poly morphes) se raréfient plus au sud [2].

Aux Etats-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).

II.1.2. 2. En Algérie

Plus d'une dizaine d'espèces ont été déterminées en Algérie ; certaines sont rares et disséminées en hautes montagnes ou cotées dans certaines limites ; d'autres sont, au contraire, particulièrement abondantes et rependues sur de grandes étendues ex *Artémisia herba alba* (ECHIH) [2].

Lair de réparation d'Artémisia en Algérie s'étend sur tous les hauts plateaux sahariens ainsi que dans les steppes algériennes [6].

Artémisia 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)[7].

II.2. Armoise blanche

II.2.1. Descriptions de la plante

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

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

Elle présente un système souterrain forme d'une racine principale pivotante avec des ramifications abondantes à la surface du sol et d'un système aérien forme par de nombreuses tiges dressées [8].

L'armoise se récolte pour ses feuilles de juin à juillet et pour ses racines au printemps et en automne [9].



Figure II.1: L'armoise blanche

II.2.2. Classification

Systématiquement l'armoise blanche est classée selon :

BENSID, 1990

Embranchement :	angiospermes	Famille :	Composées
Classe :	dicotylédones	S/famille :	Tubuliflores
S/classe :	Gamopétales	Genre :	Artémisia
Ordre :	Astrales	Espèces :	Artémisia herba alba asso

II.2.3. Appellations de la plante

Nom botanique : Artémisia herba alba, armoise commune armoise Vulgaris L.

Autre appellation :

Arabe : شيح . أبليل . اودزير

Français : armoise blanche, thym des steppes, Semen, Contra de barbarie, artémise remise, Herbe de Saint-Jean, Herbe aux cent gouttes, tabac de Saint-pierre.

Anglais: white worm Wood.

Allemande: Blanke, wermut.

II.3. la cueillette

II.3.1 .A quel moment cueillir les plantes

Il est toujours préférable de procéder à la récolte par un temps sec et chaud : les plantes mouillées de pluie ou de rosée s'altèrent, moisissent, fermentent et perdent, de tout façon, toute valeur thérapeutique. Le matin est le moment le plus favorable, mais on peut toutefois cueillir aussi le soir, avant la fraîcheur [2].

II.3.2. Comment procéder à la cueillette

Il vaut mieux cueillir les plantes sauvages, dans la mesure de possible, dans un lieu peu fréquenté : les plantes destinées à être séchées ne doivent en aucun cas être lavées, et il faut donc éviter de cueillir les plantes poussiéreuses des bords des chemins fréquentés ou celles, situées en bordure de champs cultivés, qui ont pu être souillées par les engrais chimiques fraîchement répandus. Il faut choisir uniquement des plantes saines et éliminer impitoyablement les plantes flétries, tachées, décolorées, mangées par les insectes ou poussant à proximité des champignons.

Tout en effectuant la cueillette, il est très simple d'éliminer les débris divers (mousses, feuilles, brindilles), afin de ne conserver que la plante qui intéresse : le tri serait plus difficile à effectuer par la suite. On vérifie avec soin que d'autres plantes ne soient pas mêlées à celles qu'on désire cueillir (la présence d'une plante dangereuse peut avoir des conséquences graves).

En règle générale, il ne faut d'ailleurs pas cueillir des plantes de différentes espèces pendant la cueillette. Pendant tout le temps que dure la cueillette, il est nécessaire de prendre garde à ne pas écraser ni comprimer les plantes : entassées sans soin, celles-ci risquent de se faner ou de subir un début fermentation. L'idéal reste le grand panier de vannerie légère.

Les racines sont les seules parties de la plante qui non seulement peuvent, mais doivent être lavées. Les passer à l'eau claire courante très méticuleusement, afin d'éliminer toute trace de terre [2].

II.4. Séchage

II.4.1. Comment sécher les plantes

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 épongées, 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 qui est assez délicat. Le mieux est de les déposer à l'ombre sur des claies, à 20- 25°C, et en prenant la précaution de 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.4.2. Comment garder les plantes séchées

Les vieilles prescriptions d'une des œuvres anonymes de l'école de Salerne, *l'Anti dataire*, sont toujours valables : les plantes séchées, lorsqu'il ne reste plus aucune trace d'humidité, se rangent soigneusement et séparément dans des récipients portant le nom de la plante et la date. Il faut choisir des boîtes ou des bocaux propres, n'ayant pas contenu précédemment un produit dans ils auraient gardé l'odeur, et fermant hermétiquement. Les plantes achetées au vrac chez l'herboriste, ou dont le conditionnement est un simple carton, doivent être rangées de la même façon dans des récipients hermétiques.

II.5. Les huiles essentielles

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.5.1. Définition

Les huiles essentielles sont des mélanges naturels complexes de métabolites secondaires volatiles, isolées des plantes par hydrodistillation ou par expression mécanique [10].

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 [11].

Mais également à partir des gommés qui s'écoulent du tronc des arbres. L'hydrodistillation reste le moyen le plus employé pour produire les huiles essentielles, en particulier à des fins commerciales [11].

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 [12].

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 [13].

ou l'extraction assistée par ultrasons ou micro-ondes [14].

II.5.2. 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 [15].

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) [16]. La résonance magnétique nucléaire (RMN) peut également être utilisée pour identifier les constituants des huiles essentielles [17].

II.5.3. Etats naturel et localisation des huiles

On trouve les huiles essentielles naturelles dans les fleurs, les fruits, les racines les graines et les écorces de nombreux végétaux l'essence de lavande par exemple, est obtenue à partir d'une fleur l'essence de patchouli est issue d'une feuille et l'essence d'orange provient d'un fruit. L'essence se forme dans les parties vertes de la plante [18]. Les huiles essentielles sont élaborées au sein du cytoplasme de certaine cellule, elles s'en séparent par synérèse sous forme de petites gouttelettes qui confluent ensuite en plage plus ou moins tendues (DEYSON). Les cellules sécrétrice peuvent se trouve dans tous les oranges végétaux [19].

Les HE peuvent être localisée dans des :

- cellules sécrétrice isolés
- poche sécrétrices
- poile sécréteur (compose)
- les canaux sécréteurs

Mais on connaît peu de choses sur le mode de formation de ces essences ou sein de la plante [20]. Ses huiles s'accumulent d'autres parts dans certains tissus au sein de cellules ou de réserve à essence, sous l'épiderme des poids, des glandule ou dans les espace inter cellulaires [21].

II.5.4. Constituants des huiles essentielles

Les constituants des huiles essentielles peuvent être répartis en deux classes en fonction de leur voie de biosynthèse : les terpénoïdes et les phénylpropanoïdes. La classe des terpénoïdes est la plus variée au niveau structural. Les terpénoïdes, dont 25 000 sont connus comme métabolites secondaires, dérivent du précurseur isopréniques à cinq carbones, l'isopenténylpyrophosphate. Les plus petits terpénoïdes sont les hémiterpénoïdes (C5), qui sont formés d'une seule unité isopréniques. Les autres molécules, appartenant à cette classe, résultent de la condensation de plusieurs isoprènes. Ainsi, les monoterpénoïdes (C10) sont constitués de deux unités isopréniques alors que les sesquiterpénoïdes (C15) sont formés par l'association de trois isoprènes. Les mono- et les sesquiterpénoïdes sont les plus représentés dans les huiles essentielles. Les phénylpropanoïdes, ou composés phénoliques, sont biosynthétisés à partir des acides aminés aromatiques que sont la phénylalanine et la tyrosine. Ils sont généralement caractérisés par la présence d'un groupement hydroxyle fixé à un cycle phényle. Les terpénoïdes et les phénylpropanoïdes confèrent aux huiles essentielles leurs propriétés antibactériennes. L'activité de ces molécules dépend, à la fois, du caractère lipophile de leur squelette hydrocarboné et du caractère hydrophile de leurs groupements

fonctionnels. Les molécules oxygénées sont généralement plus actives que les molécules hydrocarbonées. Une liste, visant à classer les constituants des huiles essentielles en fonction de l'intensité de leur activité, a d'ailleurs été établie [22].

II.6. Le mode d'extraction

Il existe plusieurs modes d'extraction des huiles essentielles comme la distillation, l'hydrodistillation, 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.6.1. Hydrodistillation (distillation à l'eau)

L'hydrodistillation reste le moyen le plus employé pour produire les huiles essentielles [23]. La méthode d'extraction des huiles essentielles la plus simple est l'hydrodistillation. 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 [24].

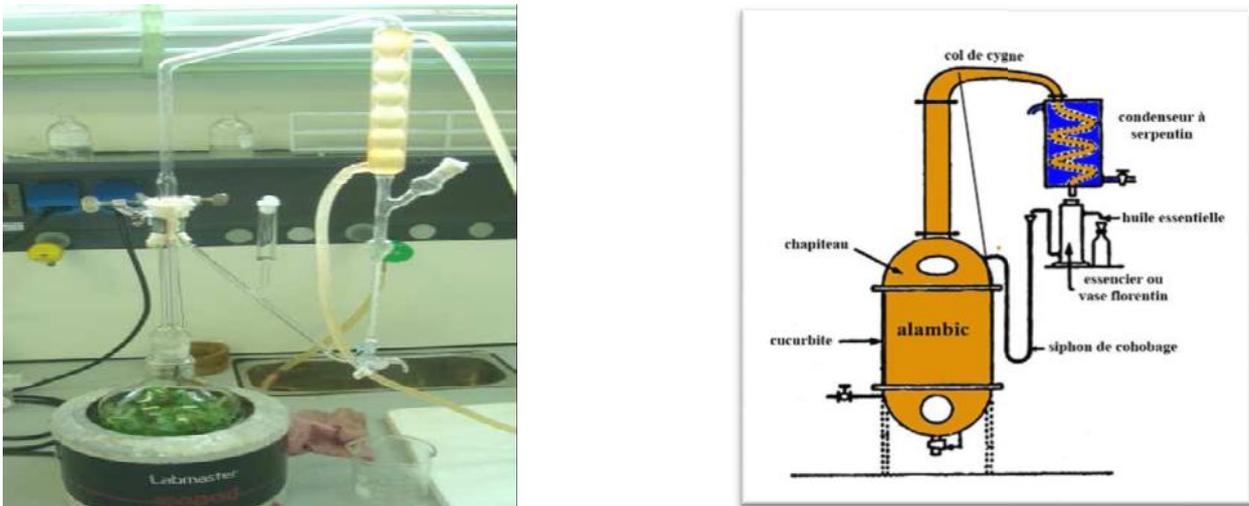


Figure II.2 : Montage d'hydrodistillation A, moderne B, traditionnelle [25].

II.6.2. La distillation par entraînement à vapeur d'eau

Est le procédé le plus utilisé pour obtenir les huiles essentielles. Une source de chaleur chauffe un alambic qui contient de l'eau et les végétaux disposés sur un plateau. La chaleur entraîne la formation de vapeur qui traverse les végétaux et emporte avec elle les molécules aromatiques. On récupère un liquide composé d'eau et d'huile essentielle. L'huile essentielle plus légère, se sépare de l'eau. Cette méthode apporte une amélioration de la qualité des huiles essentielles obtenues en diminuant les altérations liées au procédé de distillation figure [26].

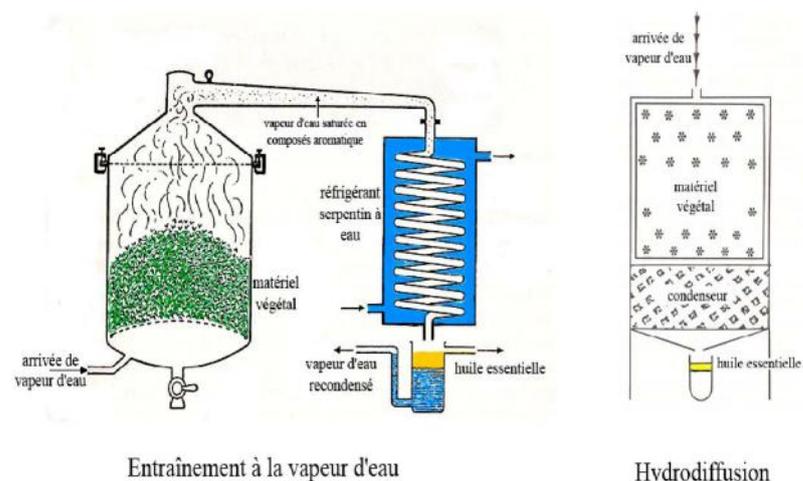


Figure II.3 : Entraînement à la vapeur d'eau

II.6.3. Extraction par fluide supercritique (SFE)

L'originalité de la technique d'extraction par fluide supercritique, dite SFE, provient de l'utilisation de solvants dans leur état supercritique, c'est-à-dire dans des conditions de températures et de pressions où le solvant se trouve dans un état intermédiaire aux phases liquide et gazeuse et présente des propriétés physico-chimiques différentes, notamment un pouvoir de solvation considérablement accru. Si, en pratique, de nombreux solvants peuvent être employés, 90 % des SFE sont réalisées avec le dioxyde de carbone, principalement pour des raisons pratiques. L'eau peut constituer un solvant alternatif au CO₂, par exemple dans le cas de l'extraction de l'huile essentielle de fenouil. Généralement, la matière première est disposée en un lit fixe dans une enceinte d'extraction (extracteur). Le flux de solvant supercritique est alimenté, en continu ou non, à l'aide d'une pompe haute pression à débit fixe. La séparation entre le solvant et le soluté pour obtenir l'extrait est réalisée par simple détente (diminution de la pression) qui ramène le solvant à l'état gazeux et fait précipiter le soluté ; cette étape peut être effectuée en plusieurs temps. Les systèmes industriels permettent un recyclage du CO₂. La SFE est une technique dite « verte » utilisant pas ou peu de solvant organique et présentant l'avantage d'être bien plus rapide que les méthodes traditionnelles, en offrant également la possibilité de manipuler la composition de l'extrait. Les compositions chimiques des huiles essentielles ainsi obtenues peuvent présenter des différences qualitatives et quantitatives.

II.7. Les huiles essentielles de l'armoise blanche :

L'HE d'*Artémisia herba alba* asso est de couleur jaune, d'odeur forte et aromatique, soluble dans les solvants organiques, plusieurs composés ont été mis en évidence par certains auteurs chez *Artémisia herba alba* dans différents pays, seulement les plus importants à nombre de 35 ont été identifiés parmi eux au Maroc, 22 en Espagne [26].

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

II.7.1. Constituants chimiques des HE de l'armoise blanche

L'HE de l'armoise blanche en petite quantité 0.02 à 0.20% d'une huile essentielle contient : 90% de cinéol.

Des traces de thuyone.

Lactone sesquiterpéniques (santonine) dans les sommités fleuries, cette lactone sesquiterpénique est surtout efficace vis-à-vis des nématodes (*Ascaris*) [27].

Tableau I.1 : Commercial des huiles essentielles de l'armoise blanche

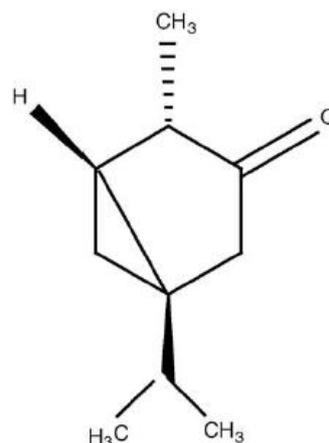
Nom	Origine botanique	famille	couleur	densité	Solubilité (1 vol dans 12 vol alcool)	Constituants principale
armoise	Artémisia Vulgaris	Composée	Jaune très pale	980-990	Vol alcool à 90°	Cinéol + thuyone

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,ect (jacotot et al 1992) 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_{10} et H_{16}
- Les sesquiterpène dans la formules générale est C_{15} H_{24}
- Ils prouvent être acyclique, monocyclique ou bi cyclique [28].

Tableau II.2 : la composition chimique de l'huile essentielle de l'armoise blanche est donnée par un chromatographe en phase gazeuse [29]. Elle est regroupée dans le tableau II.2.

-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

**Figure II.4.** Molécule de : -Thujone

La figure II.4 montre le composé : -Thujone le plus essentiel, qui représente 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.

II.8. Références

- [1] G Debuinge. "Larousse des plants qui guérissent ". Paris,. (1974)
- [2] M. Harabielle, " Contribution a l'étude chimique de l'huile essentielle d'Artémisia pontica". (1976)
- [3]F Baba aissa, . Encyclopédie des plants utiles "flore d'Algérie et du Maghreb ". Edition : libraire Moderne. Ruiba (2000) 20-21 p.
- [4] Benjilali,et H. Richarde, . " Chemotypes d'armoise blanche du Maroc",(1985) 120 p
- [5] Encyclopédie "Larousse.Paris". .(1979)
- [6] Ozanda, p." flore et sahara. Tome2". Ed CNRS ,(1985)441p .
- [7] A.Aidoud.. "Contribution a l'étude des écosystem steppique du sud oranais" :phytomasse,productivité primaire et application Thèse de 3^{ème}cycle .(1983)95p.
- [8]J. Bardin , . M Dictionnaire III user des plantsmédicinales et des médecines douces Edition de Lodi. Paris (2004)p 31.
- [9]Y. Mahmoudi,. 51991° Lathrapeutique par les plantes les plus communes en algerie . "palais de livre ". Blida.120p.
- [10] D Kalembe ,A Kunicka Antibacterial and antifungal properties of essential oils. "Curr.Med. Chem". **10**(2003)p 813-829
- [11] S Burt (2004) Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods a review." *Int. J. Food Microbiol*". **94**:(2004) 223-253
- [12] M Gonny ,P Bradesi ,J Casanova (2004) Identification of the components of the essential oil from wild Corsican *Daucus carota* L. using 13C-NMR spectroscopy." *Flavour Fragr". J.* **19**(2004) p424-433
- [13] S Santoyo ,S Cavero ,L Jaime , Elbanez ,FJ Senorans ,G Reglero (2005) Chemical composition and antimicrobial activity of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil obtained via supercritical fluid extraction." *J. Food Prot.* " **68**(2005) p790-795
- [14] Kimbaris AC, Siatis NG,Comparison of distillation and ultrasound-assisted extraction methods for the isolation of sensitive aroma compounds from garlic (*Allium sativum*). "Ultrason Sonochem". **13**(2006)p 54-60
- [15] PJ Delaquis ,K Stanich Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, cilantro, coriander and eucalyptus essential oils." *Int. J. Food Microbiol*". **74**: (2002) p101-109

- [16] UJ Salzer The analysis of essential oils and extracts (oleoresins) from seasonings □ □ a critical review.“ *C.R.C Crit. Rev. Food Sci. Nutr*“. **9**: (1977) p 345-373
- [17] FTomi ,P Bradesi ,A Bighelli ,J Casanova Computer-aided identification of individual components of essential oils using Carbon-13 NMR spectroscopy.“ *J. Magn. Reson. Anal*“. **1**: (1995) 25-34
- [18] encarta (2005)
- [19] ATaleb, tentative de corrélation entre l'étude pédologique des sols a Artemisia herba alba des différentes station situées Nord-Sud de tlemcen.p74
- [20] Le grand G Manuel préparateur en pharmacie. Edition Masson. Paris
- [21] Grund.les plantes médicinales 256 illustration en couleur. Paris
- [22] D Kalembe ,A Kunicka Antibacterial and antifungal properties of essential oils. “*Curr.Med. Chem*“. **10**: (2003)p 813-829
- [23] S Burt Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods a review.“ *Int. J. Food Microbiol*“. **94**: (2004) 223-253
- [24] Cassel, E.; Vargas, R. M. F.; “ Industrial Crops & Products“(2009), p 171- 176
- [25] JF CLEVENGER . “Apparatus for volatile oil determination, Description of New Type. “*American Perfumer & Essential Oil Review*“, (1928), 467-503.
- [26] Utilisations thérapeutiques Des huiles essentielles : étude de cas en maison de retraite
florencia Mayer étude de cas en maison de retraite ,université de lorraine 2012Faculte de pharmacie(2012) p 14
- [27] LBouhamed, .Contribution a l'étude des huiles essentielles de l'armoise blanche des différentes régions du sud de tlemcen.
- [28] F Hatier, .Plants sauvages comestibles et photos.Paris.
- [29] M. Benabdellah , M. Benkaddour ,”Inhibition of steel corrosion Applied Surface Science” 6212–6217 (2006) p 252

Chapitre III

Chapitre III :

Matériaux, techniques et résultats expérimentaux

III.1. Matériels et technique

III.1. Matériel Végétal

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 Sid Ahmed (sud de la wilaya de Saida : d'environ 50 km).

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, une fois la matière végétale est sec, les organes concédant la partie aérien sont séparés de leurs tiges.

III.2. Extraction des huiles essentielles

L'extraction des huiles essentielles de l'armoise a été effectuée par Hydrodistillation dans un appareil de type Clevenger (figure III.1) au laboratoire 5 de la Faculté des sciences et technologies de l'université de Saida. Une ébullition pendant deux heures de 200 g de matériel végétal (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.

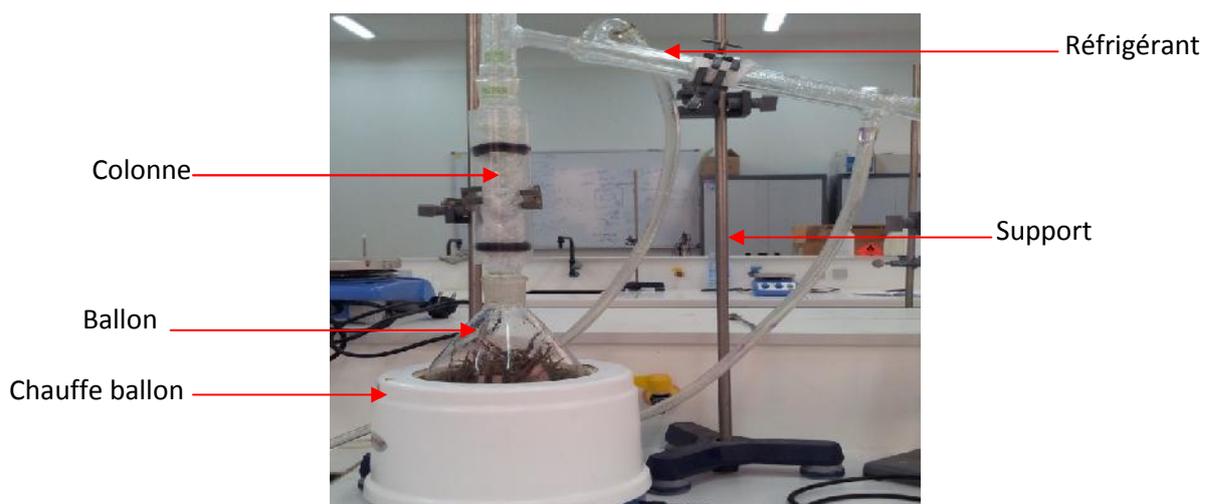


Figure III.1: Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles de l'armoise blanche par la méthode d'hydrodistillation

L'huile essentielle de l'armoise blanche (figure III.2) a été stockée à 4 °C à l'obscurité en présence de sulfate de sodium anhydre (d'après : Afnor, 2000).



Figure III.2: Huile essentiel de l'armoise blanche

III.2. Détermination du rendement en huile essentielle

La teneur en huile essentielle exprimée en millilitre par rapport à 100 g de la matière sèche de l'Armoise et calculée par la relation suivante :

$$T_{HE} = \left(\frac{V}{M_S} \cdot 100 \right) \quad \text{III.1}$$

T_{HE} : teneur en huile essentielle

V : volume d'huile essentielle recueilli (ml)

M_S : masse de la plante de l'armoise blanche en poudre (g)

Le rendement en HE de l'armoise blanche est calculé d'après la relation III.1 :

$$\frac{0,93}{100g} \cdot 100 = 0,93 \%$$

Le rendement en HE de l'armoise égale à 0,93 %.

III.2. Dispositif expérimental de corrosion

Le matériau testé dans cette étude est un acier au carbone (C 38) dont leur utilisation est très répandu. L'échantillon subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'échantillon par différents papier abrasifs (240, 600, 8000, et 1200) suivie d'un rinçage à l'eau distillée, puis dégraissée dans l'éthanol et séché à l'air comprimé. La solution corrosive est une solution aqueuse de HCl 1 M, la température du milieu varie entre 25 °C et 60°C.

Le dispositif expérimental pour les tests d'immersion des échantillons rectangulaires est représenté schématiquement sur la figure III.3

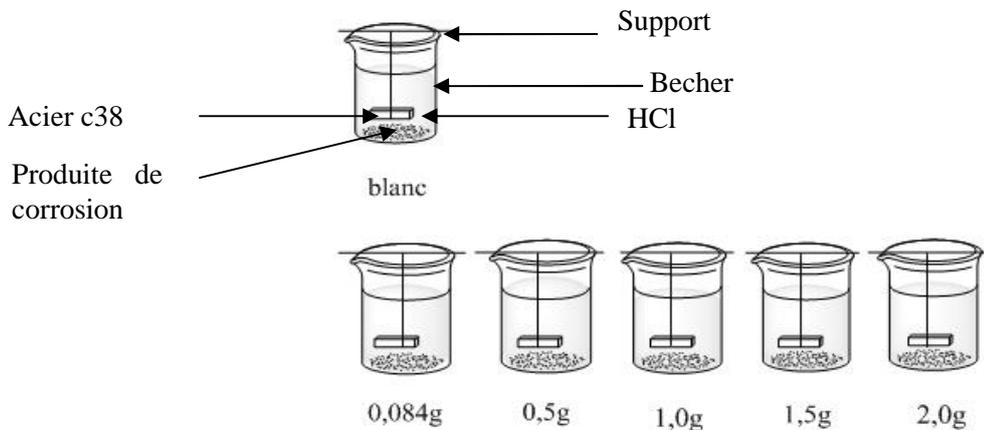


Figure III.3 : Schéma du dispositif expérimental de corrosion

Les échantillons sont placés sur un support non métallique et immergés pendant plusieurs heures dans la solution de HCl 1M, de volume 100 ml aérée, non agitée et avec différentes température du milieu (25, 30 , 40 , 50 et 60°C).

III.3. Méthode gravimétrie

L'évaluation de la corrosion de l'acier dans notre travail a été déterminée par la méthode gravimétrique (la perte de masse). La perte de masse des échantillons est mesurée après chaque temps d'immersion. Pour des raisons de reproductibilité, les mesures sont répétées trois fois pour chaque échantillon dans un nouveau milieu ne contenant pas initialement d'ions métalliques. Les surfaces de l'acier immergées sont calculées avant.

L'huile essentielle de l'armoise blanche est considérée comme un inhibiteur de corrosion durant la partie expérimentale.

III.4. Résultats expérimentaux

III.4.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier

La vitesse de corrosion de l'acier au carbone sans et avec l'huile essentielle de l'armoise est calculée à partir des mesures de perte de masse avant et après un temps d'immersion bien définie dans un milieu acide (HCl 1 M). Pour des raisons de reproductibilité, les mesures de perte de poids sont répétées trois fois pour chaque échantillon dans un nouveau milieu (HCl 1M). Le tableau III.1 regroupe les valeurs de la vitesse de

corrosion de l'acier (V) à différentes concentrations de l'huile essentielle en fonction du temps d'immersion (t_{im}).

Tableau III.1 : Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile essentiel à différentes concentration et en fonction du temps d'immersion dans la solution de HCl 1 M à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

C_{inh} (g/l)	$t_{im} = 2\text{ h}$	$t_{im} = 4\text{ h}$	$t_{im} = 6\text{ h}$	$t_{im} = 24\text{ h}$
	V ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}$)			
0	0,28	0,3	0,42	0,51
0,084	0,185	0,174	0,151	0,09
0,5	0,164	0,168	0,143	0,105
1	0,148	0,15	0,135	0,075
1,5	0,147	0,138	0,146	0,065
2	0,132	0,098	0,104	0,039

L'analyse des résultats dans le tableau III. 1, montre clairement que la vitesse de corrosion diminue avec la concentration de l'huile essentielle de l'armoise ajout dans HCl 1M, ce qui indique que l'huile essentielle de l'armoise possède d'excellente propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M. On constate aussi que la vitesse de corrosion diminution avec le temps d'immersion, ce qui explique que l'adsorption de l'huile augmente sur la surface de l'acier empêchant la dissolution de l'acier.

L'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile essentielle de l'armoise en fonction du temps d'immersion dans le milieu HCl 1M est illustrée sur la figure III.4.

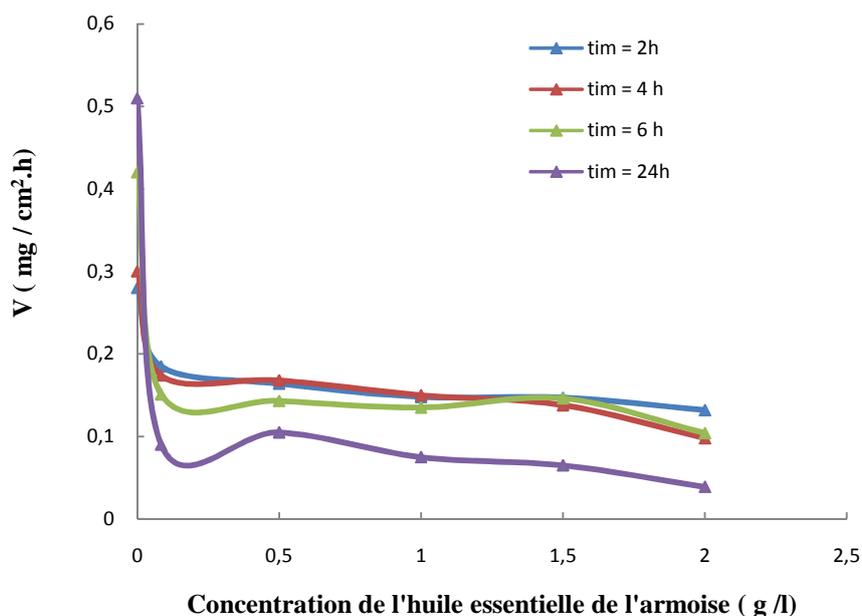


Figure III.4 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'huile essentielle de l'armoise en fonction du temps d'immersion. Solution HCl 1M. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La figure III.4 montre clairement la chute de la vitesse de corrosion dès qu'on a ajouté l'huile essentielle dans le milieu à différentes concentrations pour un temps d'immersion très court (2 heures). 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 avec augmentation le temps d'immersion et la concentration de l'huile montrant que l'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier augmente avec le temps de contact et la quantité présente dans le milieu ce qui forme une couche barrière et protectrice

III.4.2. 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 essentielle en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M est regroupées dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'huile essentielles de l'armoise en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M à T= 25 °C.

C_{inh} (g/l)	$t_{im} = 2$ h	$t_{im} = 4$ h	$t_{im} = 6$ h	$t_{im} = 24$ h
	Efficacité inhibitrice de corrosion E (%)			
0,084	33,92	42	64,04	82,35
0,5	41,42	44	65,95	79,41
1	47,14	50	67,85	85,29
1,5	47,5	53,78	65,14	87,09
2	52,85	67,33	75,23	92,35

D'après le tableau III.2 nous remarquons que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente en fonction de la concentration de l'huile essentielle, par exemple : elle est de l'ordre 52,58 % pour une concentration de 2 g/l, alors qu'elle était avant de l'ordre de 33,92 % pour une concentration de 0,084 g/l pour $t_{im} = 2$ h. Nous constatons aussi que l'efficacité inhibitrice augmente avec le temps d'immersion atteignant une valeur de 92,35 % pour $t_{im} = 24$ h, alors qu'elle était avant 52,85 % pour $t_{im} = 2$ h pour une concentration constante (2 g/l).

La variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile essentielle de l'armoise en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M est illustrée sur la figure III.5.

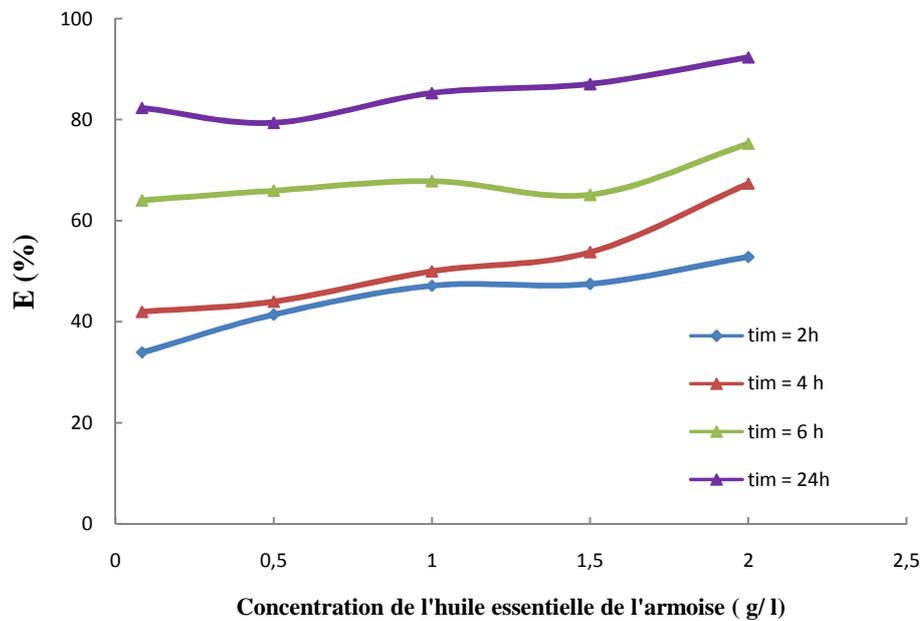


Figure III.5 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile essentiel de l'armoise et en fonction du temps d'immersion. Solution HCl 1M. T = 25 °C.

D'après cette figure nous remarquons, que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente avec la concentration de l'huile essentielle et aussi avec le temps d'immersion, et atteint une valeur maximale de 92,35 % ($C_{inh} = 2g/l$) pour $t_{im} = 24$ h.

III.4.3. 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 [20] :

$$\theta = \frac{V_0 - V_{inh}}{V_0 - V_m} \quad \text{III.2}$$

Sachant que V_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:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad \text{III.3}$$

Où C est la concentration d'inhibiteur, K est une constante d'adsorption et θ : taux de couvrement. Ce dernier est calculé à partir des pertes de masse de l'acier immergés dans la solution, avec C_0 en l'absence ou en présence de l'huile essentielle de l'armoise.

L'énergie libre d'adsorption, G_{ads}° est calculée à partir de la constante d'adsorption d'équilibre :

$$K = \frac{1}{55,5} e^{\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}}$$

III.4

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 .

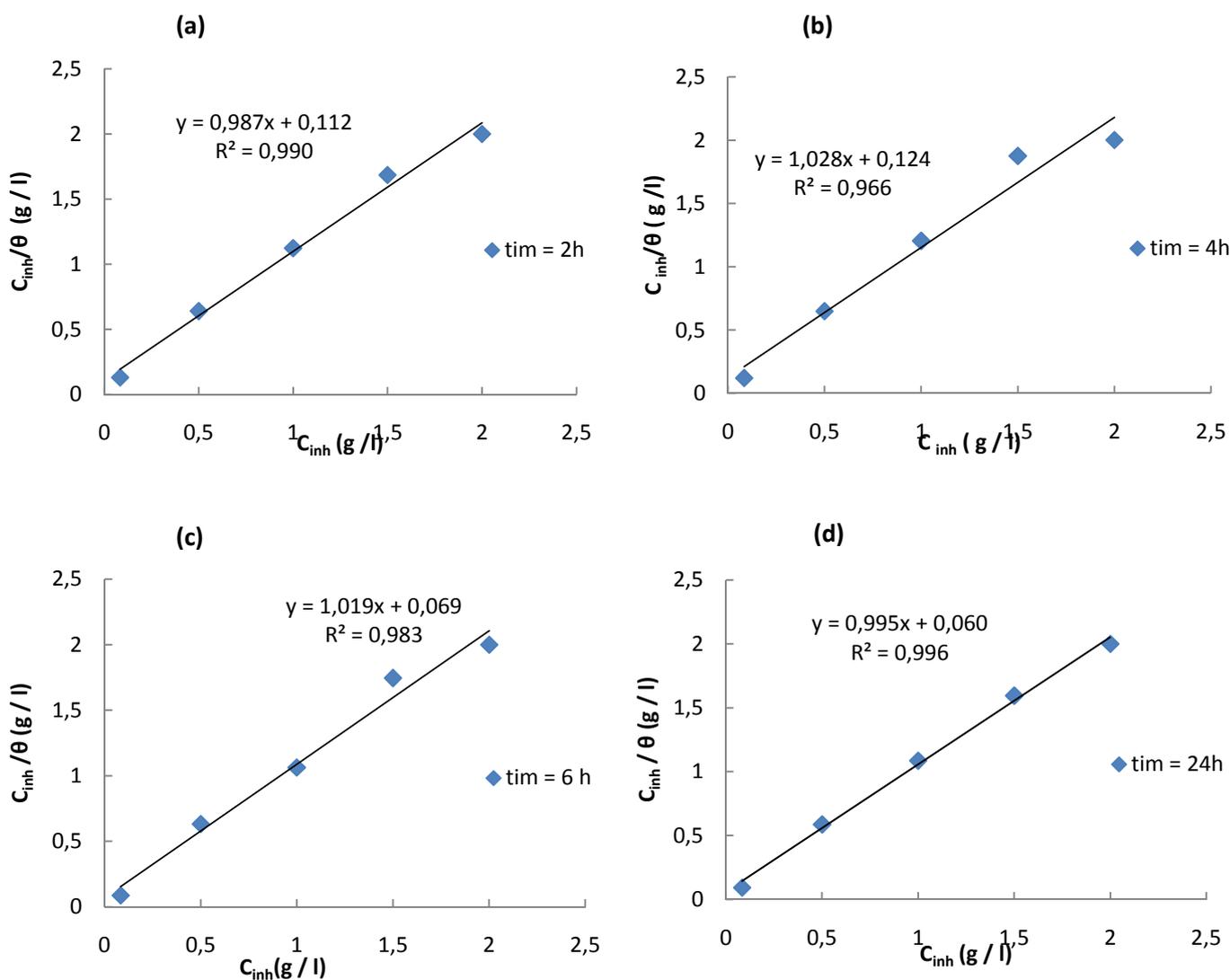


Figure III.6 : isotherme d'adsorption de Langmuir (C_{inh}/θ en fonction C_{inh}) de l'huile essentielle de l'armoise en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M, (a) : 2h ; (b) : 4 h ; (c) : 6h et (d) : 24h. $T = 25^{\circ}C$

Le tracé C/\sqrt{t} en fonction de la concentration de l'huile essentielle de l'armoise pour chaque temps d'immersion bien défini donne une droite (Figure III.6.a, b, c, et d), montrant que l'adsorption de l'huile essentielle dans la solution de l'acide chlorhydrique 1M sur les surfaces de l'acier au carbone obéit une isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce même comportement est obtenu pour tous les temps d'immersions étudiés. 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.

Cette droite donne la valeur $1/K$ pour chaque temps d'immersion et à partir de cette valeur, on déduit la valeur de K .

Les valeurs de l'énergie libre de l'adsorption ($-G^{\circ}_{ads}$) à des temps d'immersion différents sont calculées à partir des valeurs de K et sont regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle de l'armoise sur la surface de l'acier à différentes concentrations en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M à 25 °C.

t_{im} (h)	K (l/g)	G°_{ads} (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
2 h	8,91	-15,36
4 h	8,00	-15,09
6 h	14,43	-16,55
24 h	16,47	-16,88

Les valeurs négatives de G d'adsorption de l'huile essentielle (tableau III.3) indiquent que l'adsorption sur la surface de l'acier est spontanée. Les valeurs de l'énergie libre de l'adsorption ($-G^{\circ}_{ads}$) diminuent légèrement, par exemple elle est d'environ -16,88 kJ.mol⁻¹.K⁻¹ pour $t_{im} = 24$ h, alors elle était avant d'environ -15,36 kJ.mol⁻¹.K⁻¹ pour $t_{im} = 2$ h, donc la valeur de G est de l'ordre -16 kJ.mol⁻¹.K⁻¹. En règle générale, 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 pour former une couche adhérente insoluble et protectrice. Ces valeurs montrent que l'adsorption physique est plus favorisée que l'adsorption chimique entre l'huile essentielle sur la surface de l'acier au carbone.

III.4.4. Effet de la température du milieu

Cette partie du travail consiste à étudier l'effet de l'augmentation de la température du milieu HCl 1M sur les propriétés anticorrosion de l'acier pour une concentration bien définie de l'huile essentielle de l'armoise (2 g/l) et avec temps d'immersion est de 24 h.

III.4.4.1. Vitesse de corrosion de l'acier

La vitesse de corrosion de l'acier au carbone pour une concentration ajout de l'huile essentielle (2g/l) en fonction de la température du milieu est calculée de même façon pour une température de 25°C à partir des mesures de perte de masse avant et après un temps d'immersion de 24h dans un milieu acide (HCl 1 M). La variation de cette vitesse est illustrée sur la figure III.7.

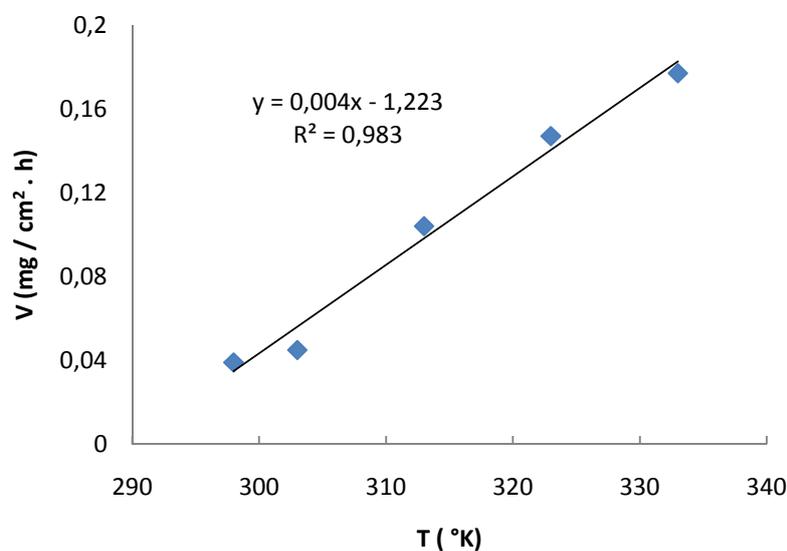


Figure III.7 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu HCl 1M. Concentration de l'huile essentielle = 2g/l pour $t_{im} = 24h$.

La figure III.7 montre que la vitesse de corrosion de l'acier augmente avec la température de milieu (HCl 1M), Malgré nous avons ajouté une quantité importante de l'huile essentielle dans le milieu (2g/l), ce qui explique que la couche formée sur la surface de l'acier par l'adsorption de l'huile essentielle est détruit plus en plus avec l'augmentation de la température permettant la dissolution de l'acier.

III.4.4.2. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier

La variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier à différentes températures du milieu pour une concentration de l'huile essentielle de l'aromaise est de 2 g/l et avec un temps d'immersion dans HCl 1M est de 24h est illustrée sur la figure III.8.

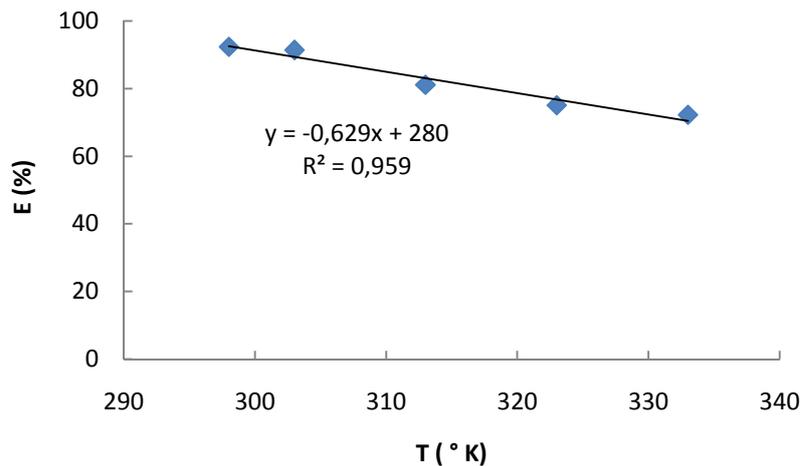


Figure III.8 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la température de la solution HCl 1M. Concentration de l'huile essentielle de l'armoise = 2 g/l et $t_{im} = 24$ h.

Cette figure montre clairement que l'efficacité inhibitrice diminue avec la température du milieu pour un $t_{im} = 24$ h. Elle est par exemple de l'ordre 72,21 % pour une température de 60 °C, alors qu'elle était avant de l'ordre 92,35 % pour une température de 25 °C, mettant en évidence une diminution d'environ 22 % de l'efficacité. Malgré cette diminution, l'efficacité inhibitrice reste grande est de l'ordre 72 % pour une température assez grande (60 °C), ce qui montre l'importance de la couche formée par l'adsorption de l'huile essentielle sur la surface de l'acier, jouant un rôle très important d'empêcher la dissolution de l'acier dans milieu agressif.

III.4.4.3. 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.5).

$$\log (V) = \log (A) - \frac{E_a}{2,303 RT} \quad \text{III.5}$$

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

Le tracé $\log(V)$ en fonction de l'inverse de la température de la solution de HCl 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 $-\frac{E_a}{2,303 R}$.

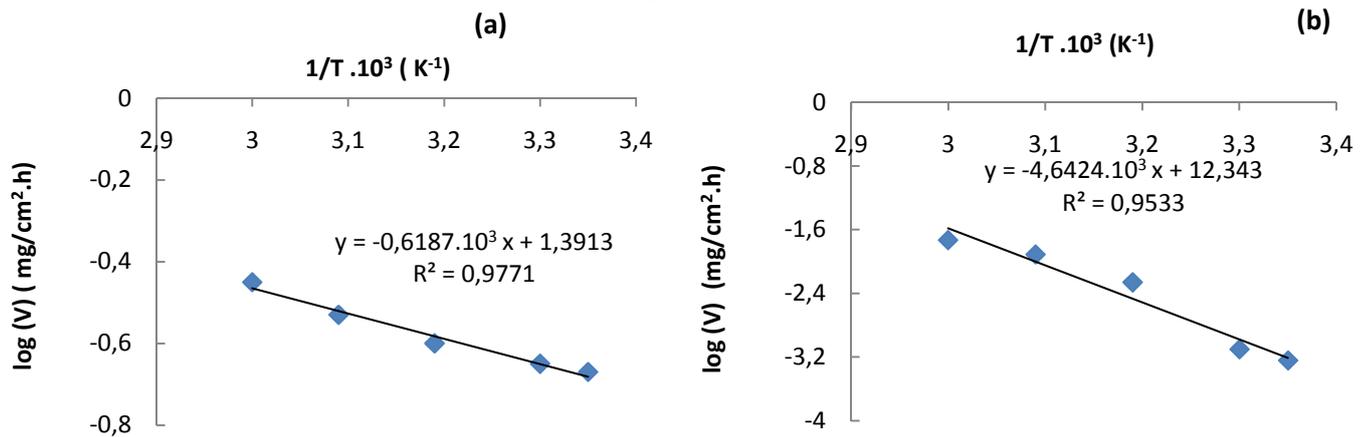


Figure III.9 : Courbe d'Arrhenius de $\log(V)$ en fonction de la température du milieu : (a) sans et (b) avec l'huile essentielle de l'armoise.

Les valeurs d'énergies d'activation sont calculées à partir des pentes des droites d'Arrhenius (Figure III. 5). Les valeurs obtenues de E_a sont 11,84, et 88,84 kJ / mole sans et avec l'huile essentielle ajout dans milieu, respectivement. La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) ou en présence de l'inhibiteur (E_{ai}) permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur vis-à-vis de la température. 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.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit des changements sur l'action des inhibiteurs

III.4.4.4. 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 :

$$K = \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{ads}}{R}\right) \quad \text{III.6}$$

Où K : la vitesse de la réaction ; ΔH_{ads} : l'enthalpie d'adsorption (J.mole⁻¹); ΔS_{ads} : l'entropie d'adsorption(J. mole⁻¹.K⁻¹); R: Constante des gaz parfaits (R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹); T : température du milieu (K); N : nombre d'Avogadro (6,022 .10²³ molécule .mole⁻¹) et h : constante de Plank (6,626 .10⁻³⁴ J.sec .mole⁻¹).

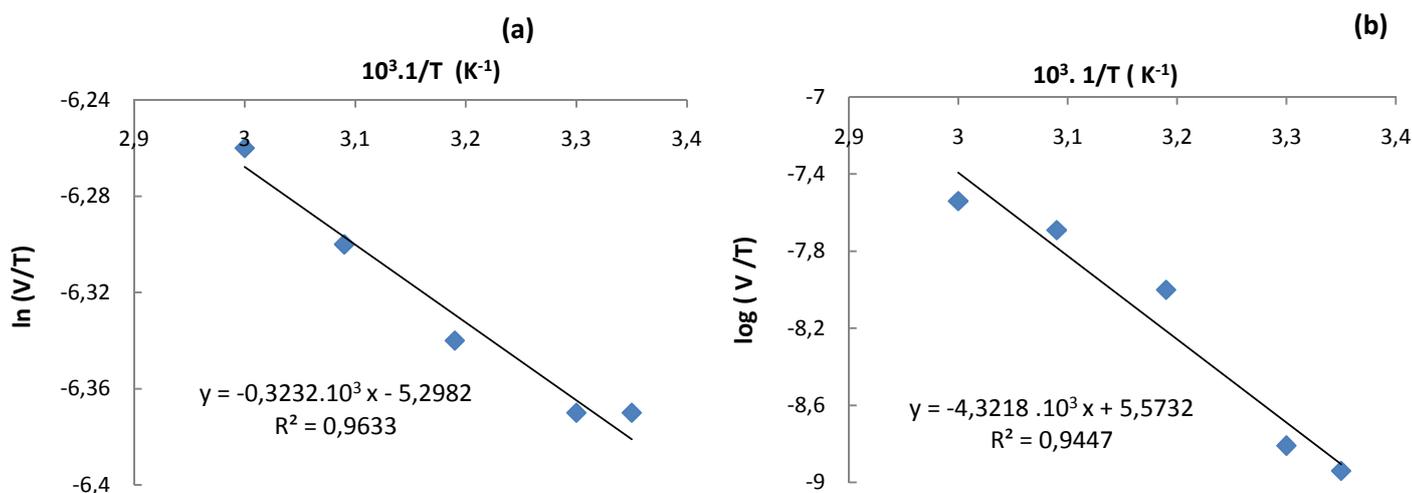


Figure III.10 : Courbe de $\ln(V/T)$ en fonction $(1/T)$ de l'acier immergé dans la solution HCl 1M pendant 24h, (a) : sans et (b) avec l'ajout de l'huile essentielle de l'armoise (2 g/l).

Les figures III.10.a et b illustrent la variation du en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et avec l'ajout de l'huile essentielle de l'armoise (2 g/l). Les droites obtenues ont une pente égale à $-\left(\frac{\Delta H_{ads}}{R}\right)$ 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 ΔH_{ads} et ΔS_{ads} . Les valeurs des enthalpies ΔH_{ads} et des entropies ΔS_{ads} sont données dans le tableau III.4.

Tableau III. 4 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle de l'armoise de concentration 2 g/l sur la surface de l'acier à différentes températures pour $t_{im} = 24$ h .

	ΔH_{ads} (kJ.mole ⁻¹)	ΔS_{ads} (j mole ⁻¹ .k ⁻¹)
Sans huile essentielle	2,68	-151,11
Avec huile essentielle	35,91	-153,40

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- Les signes positifs des enthalpies (ΔH_{ads}) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation correspond à une diminution de la dissolution du métal.
- Les valeurs élevées et négatives de l'entropie signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution.

Les données thermodynamiques confirment la physisorption des extraits plantes (huile essentielle) sur la surface de l'acier C38 en milieu HCl 1M.

Conclusion

Conclusion

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans l'acide chlorhydrique 1M par l'extrait de plante de l'armoise blanche (huile essentiel), biodégradable et respectueux de l'environnement, les huiles sont des candidats potentiels à la protection d'aciers en milieu acide.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'huile essentielle de l'armoise s'est articulée autour de deux axes principaux.

Le premier a été consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur de l'extrait de plante de l'armoise sur l'acier C38 en milieu HCl 1M. Pour ce faire, l'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur a été étudiée par la méthode gravimétrique (la perte de masse).

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 2 g/L de l'huile essentiel, avec un pourcentage de 92 % pour l'extrait de plante de l'armoise. La courbe de la variation de la vitesse de corrosion a montré une diminution forte de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'huile essentiel.

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

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 25-60 °C. Ils ont montré que l'augmentation de la température induit une diminution de l'activité inhibitrice. En effet, pour une concentration de 2 g/L de l'huile essentiel, le pouvoir protecteur de 92% à 25 °C n'est plus que de 72 % à 60 °C. Au delà la température 25°C, les pouvoirs protecteurs sont diminués. De plus, le tracé de l'isotherme de Langmuir a montré que l'adsorption de l'huile obéit à l'isotherme de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est mono moléculaire et que les interactions entre particules absorbées sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence la physisorption des molécules de l'huile sur la surface à travers plusieurs paramètres thermodynamiques :

L'énergie d'activation (E_a) du processus de dissolution de l'acier qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur ; les valeurs positives de l'enthalpie d'activation ΔH_{ads} et les valeurs élevées de l'entropie d'activation (ΔS_{ads}). La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température suggère également la physisorption des molécules de l'huile.

Les perspectives intéressantes de ce travail seraient :

D'utiliser ces extraits naturels comme additifs anticorrosifs pour peintures base aqueuse. En effet, l'utilisation de ces extraits naturels permettrait de rompre avec les moyens de protection classique utilisés dans les peintures industrielles à bases aqueuses (résine acrylate ou alkyde). Ils permettraient de supprimer les métaux lourds tels que le zinc présents dans les additifs actuels et leur dissémination progressive dans l'environnement.

Annexe

Effet de l'huile essentielle de l'armoise blanche**Sans inhibiteur**

	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
$\frac{Am}{S}$ (mg)	2,5	5,7	9,8	12,3
S (cm ²)	4.4731	4.7665	4.2589	4.8311
V (mg /cm ² .h)	0.280	0.300	0.420	0.510

Avec inhibiteur à différentes concentrations de l'huile essentiel de l'armoise

- $C_{inh} = 0,084 \text{ g / l}$

	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
$\frac{Am}{S}$ (mg)	1,2	3,5	4,6	10,8
S (cm ²)	4,8406	5.0148	5.0707	4.9483
V (mg /cm ² .h)	0,185	0.174	0.151	0.090
E (%)	33,92	42	64.04	82.35

- $C_{inh} = 0,5 \text{ g / l}$

	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
$\frac{Am}{S}$ (mg)	1,6	4,6	2,6	12,4
S (cm ²)	4.9311	4.6580	4.6580	4.9311
V (mg /cm ² .h)	0.164	0.168	0.143	0.105
E (%)	41,42	44,00	65.95	79.41

- $C_{inh} = 1 \text{ g / l}$

	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
$\frac{Am}{S}$ (mg)	1,7	2,6	4,0	8,7
S (cm ²)	5.7343	4.3604	4.9475	4.7923
V (mg /cm ² .h)	0.148	0.15	0.135	0.075
E (%)	47.14	50	67.85	85.29

- $C_{inh} = 1.5 \text{ g/l}$

	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
\overline{Am} (mg)	1,4	2,6	4,2	7,7
S (cm^2)	4.9782	4.8802	4.8802	4.9782
V ($\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}$)	0.147	0.138	0.146	0.065
E (%)	47.5	53.78	65.14	87.09

- $C_{inh} = 2 \text{ g/l}$

	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
\overline{Am} (mg)	01,3	2,0	3,1	4,6
S (cm^2)	4.9176	5.0787	4.9657	4.8496
V ($\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}$)	0.132	0.098	0.104	0.039
E (%)	52.85	67.33	75.23	92.35

Isotherme d'adsorption

La variation de la concentration de l'huile essentielle, la température du milieu est fixé à 25 °C

Le temps d'immersion dans la solution de HCl 1M

A $t_{im} \equiv 24 \text{ h}$

C_{inh} (g/l)	0.084	0.5	1	1.5	2
	0.89	0.85	0.92	0.94	1.00
$C_{inh}/$ (g/l)	0.0943	0.5882	1.0869	1.5957	2

A $t_{im} \equiv 6 \text{ h}$

C_{inh} (g/l)	0.084	0.5	1	1.5	2
	0.96	0.79	0.94	0.86	1.00
$C_{inh}/$ (g/l)	0.0875	0.6329	1.0638	1.7448	2

A $t_{im} \equiv 4$ h

C_{inh} (g /l)	0.084	0.5	1	1.5	2
	0.69	0.77	0.83	0.80	1.00
$C_{inh}/$ (g /l)	0.1217	0.6493	1.2048	1.8750	2

A $t_{im} \equiv 2$ h

C_{inh} (g /l)	0.084	0.5	1	1.5	2
	0.64	0.78	0.89	0.89	1.00
$C_{inh}/$ (g /l)	0.1312	0.6410	1.1235	1.6853	2

Variation de K_{ads} et $-\Delta G$ en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M à 25 °C.

t_{im} (h)	2 h	4 h	6 h	24 h
$1/K_{ads}$ (g /l)	0,1122	0,1249	0,0693	0,0607
K_{ads}	8,91	8	14,43	16,47
$-\frac{1}{\Delta G}$ (kJ/mol)	15,38	15,11	16,57	16,90

Effet de la température du milieu

- A température = 30 ° C

Sans inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
$\frac{m_t}{m_0}$ (mg)	2,6	5,9	11,3	57,3
S (cm ²)	4,5944	4,5944	4,5944	4,5944
V (mg /cm ² .h)	0,282	0,321	0,409	0,519

- ✓ Avec inhibiteur (huile essentiel de l'armoise)

	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
$\frac{m_t}{m_0}$ (mg)	1,0	1,6	2,1	5,4
S (cm ²)	5.0056	5.0210	5.0210	5.0056
V (mg /cm ² .h)	0.099	0.084	0.071	0.045
E (%)	64.89	73.83	82.64	91,33

- A température = 40 ° C

Sans inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
$\frac{m_t}{m_0}$ (mg)	2,9	5,9	12,2	58,3
S (cm ²)	4,404	4,404	4,404	4,404
V (mg /cm ² .h)	0,325	0,334	0,461	0,551

- ✓ Avec inhibiteur (huile essentiel de l'armoise)

	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
$\frac{m_t}{m_0}$ (mg)	3,2	02,0	3,6	12,3
S (cm ²)	4.8958	4.6182	4.6182	4.5958
V (mg /cm ² .h)	0.362	0.111	0.133	0.104
E (%)	-	66.76	71.15	81,12

▪ A température = 50 ° C

✓ Sans inhibiteur

	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
$\frac{4m}{4m}$ (mg)	3,4	8,2	14,1	63,4
S (cm ²)	4,4878	4,4878	4,4878	4,4878
V (mg /cm ² .h)	0,378	0,456	0,523	0,589

✓ Avec inhibiteur (huile essentiel de l'armoise)

	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
$\frac{4m}{4m}$ (mg)	1,5	2,9	4,3	16,0
S (cm ²)	4.7322	4.9450	4.9450	4.7322
V (mg /cm ² .h)	0.165	0.147	0.146	0.147
E (%)	56.35	67.76	72.08	75,04

▪ A température = 60 ° C

Sans inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
$\frac{4m}{4m}$ (mg)	2,8	7,3	14,2	65,5
S (cm ²)	4,2820	4,2820	4,2820	4,2820
V (mg /cm ² .h)	0,327	0,426	0,552	0,637

Avec inhibiteur (huile essentiel de l'armoise)

	Temps d'immersion (h)			
	2	4	6	24
Δm (mg)	1,6	2,9	4,5	21,2
S (cm ²)	4.9981	4.7923	4.7923	4.9981
V (mg/cm ² .h)	0.161	0.153	0.157	0.177
E (%)	50.76	64.08	71.55	72,21

Effet de la température sans inhibiteur et $t_{im} = 24$ h dans HCl 1M

	25°C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Δm (mg)	12,3	57,3	58,3	63,4	65,5
S (cm ²)	4,8311	4,5944	4,404	4,4878	4,2820
V (mg/cm ² .h)	0,510	0,519	0,551	0,589	0,637

Effet de la température avec inhibiteur et $t_{im} = 24$ h dans HCl 1M

	25°C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Δm (mg)	4,6	5,4	12,3	16	21,2
S (cm ²)	4.8496	5.0056	4.5958	4.7322	4.9981
V (mg/cm ² .h)	0.039	0.045	0.104	0.147	0.177
E(%)	92,35	91,33	81,12	75,04	72,21

Δm (mg) : la perte de masse

S (cm²) : la surface immergée

V (mg/cm².h) : la vitesse de corrosion

: taux de recouvrement

E (%) : Efficacité inhibitrice de corrosion

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur de corrosion (inhibiteur : huile essentiel de l'armoise)

Résumé

L'effet de l'addition de l'huile essentielle de l'armoise planche sur la corrosion d'un acier au carbone en milieu HCl 1M à 25°C a été étudié à l'aide d'une méthode gravimétrique. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de dissolution de l'acier dépend de la concentration du produit (huile essentielle) et le temps de séjour (immersion). L'efficacité inhibitrice de la corrosion atteint une valeur maximale d'environ 92 % pour une concentration 2 g/l de l'huile. Une interaction électrostatique (adsorption physique) est mise en évidence entre les molécules chargées de l'huile et la surface de l'acier permettant de former une couche protectrice et insoluble. L'augmentation de la température du milieu à 60 °C diminue l'efficacité inhibitrice de corrosion jusqu'à une valeur de 72 %.