



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA -

Faculté des Sciences

Département Chimie

MEMOIRE

Présenté par

ATTOU SARA & BOUZID FATIMA ZOHRA

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En Chimie Inorganique & l'Environnement

Thème

Etude Thermodynamique de L'efficacité inhibitrice de l'huile essentielle de plante Schinus Molle sur la corrosion de l'acier C38 au carbone dans H_2SO_4

Soutenu le 22/06/2017 devant le jury composé de :

<i>Mr M.Makhlofia</i>	<i>Président:</i>	<i>Maître de conférences B</i>	<i>Université de Saïda</i>
<i>Mr H.OUICI</i>	<i>Examineur</i>	<i>Maitre de conférences A</i>	<i>Université de Saïda</i>
<i>Mr A.BENHLIMA</i>	<i>Examineur</i>	<i>Maître de conférences B</i>	<i>Université de Saïda</i>
<i>Mr N. Ghali</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Maitre de conférences A</i>	<i>Université de Saïda</i>

Année universitaire 2016 - 2017

Remerciement



Mon premier remerciement

Va à Allah Soubhanou Wa Taala.

Je tenais à remercier vivement mon encadreur, Mr N.Ghali pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa contribution générale à l'élaboration de ce travail.

Je souhaiterais également remercier mes professeures de la faculté de chimie et technologie.

Je tenais à remercier tout mes camarade de chimie pour m'avoir accueillis les bras ouverte, en fait vive pendant ce travail.



Dédicace



Je dédis ce mémoire à ma mère et mon père, qui mon encouragé à aller de lavant et qui mon 'adonner tout sont amour pour répondre mes études.

A mon frère Ali, et mes sœurs F, K, M.

A ma famille et toutes les personnes qui j'aime.



Attou Sara



Dédicace



*Avec l'aide du Dieu j'ai pu réaliser ce
modeste travail que je dédie:*

*A mon très cher père, qui me fait l'exemple dans la vie,
que dieu lui accorde son éternelle miséricorde et ma
très chère mère pour tout l'amour, sa tendresse et ses
sages conseils qu'elle n'a pas cessé de donner, que dieu
me la garde.*

A mes frères : H, AK, A

A ma très chère sœur : Z

*A mes très chères : Les petits Mohamed
et Imane A mes oncles et mes tantes A mes cousins et
mes cousines.*

A tous ce que j'aime.



Bouzid Fatima Zohra





Liste des abréviations

S :	Schinus.
Inh :	inhibiteur.
PH :	Potentiel d'Hydrogène.
Abs :	Absorbance.
% :	Pourcentage.
g :	gramme.
mn:	minute.
cm :	centimètre.
ml :	Millilitre.
HE:	Huile Essentielle..
H :	Heure.
°C :	Degré Celsius.
H ₂ SO ₄ :	Acide Sulfurique.
H°ads:	l'enthalpie d'adsorption.
S°ads :	l'entropie d'adsorption.
Ea :	l'énergie d'activation.
:	le taux de recouvrement.
K_{ads} :	le constant d'adsorption.
G :	l'énergie libre d'adsorption.
T :	la température du milieu corrosif.
C_{inh} :	la concentration de l'inhibiteur de corrosion.
R :	Constante des gaz parfaits égale à 8,314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ .

Chapitre I :

Figure I.1. la corrosion uniforme ou généralisée.....	7
Figure I.2. la corrosion par piqûres.....	8
Figure I.3. la corrosion sous contraintes.....	8
Figure I.4 : la corrosion par crevasse.....	9
Figure I.5 : diagramme E-pH du fer.....	10
Figure I.6 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	12
Figure. I.7 : blocage des sites cathodiques et anodiques.....	15

Chapitre II :

Figure II.1 : Plante de Schinus-Molle (SM).....	20
Figure II.2. : Description botanique du Schinus-Molle	21
Figure II.3 : structure chimique de l'acide gallique (A) et ellagique(B)	25
Figure II.4 : structure de base des tanins condensée.....	26
Figure II.5: structure de flavonoïde.....	27
Figure II.6: Squelettes des génines stéroïdique des saponisides	28
Figure II.7: exemples de génines tri terpénique.....	29
Figure II.8 : glucoside de stérol et sitostérol.....	29
Figure II.9. : Le montage de l'hydro distillation.....	31
Figure II.10 : Montage de l'entraînement à la vapeur d'eau.....	32

Chapitre III :

Figure III.1 : noix des fruits de Schinus molle.....	33
Figure III.2 : Montage utilisé pour l'extraction.....	34
Figure III.3 : Huile essentielle des noix des fruits de Schinus molle	34
Figure III.4. Mise en évidence des saponines.	37
Figure III.5. Mise en évidence des tannins.....	38

Figure III.6. Mise en évidence des flavonoïdes.....	38
Figure III.7. Mise en évidence des stérols et terpènes.....	39
Figure III.8.: Mise en évidence des alcaloïdes par le test de Mayer.	40
Figure III.9. : Mise en évidence des alcaloïdes par le test de Wagner	41
Figure III.10 : Dispositif expérimental de corrosion.....	43
Figure III.11 : Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'HE des noix des fruits de SM en fonction du temps d'immersion(1h, 2h, 4h et 6h) dans H ₂ SO ₄ 1N, et à T=20°C.....	44
Figure III.12 : Évolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'HE des noix des fruits de SM en fonction du temps d'immersion dans temps d'immersions(1h, 2h, 4h et 6h) dans H ₂ SO ₄ 1N, et à T=20°C.....	46
Figure III.13 : Isotherme d'adsorption de Langmuir ($C_{inh}/$ en fonction C_{inh}) de l'huile essentielle des noix de fruits de SM à différents temps d'immersion ($t_{im}= 1h, 2h, 4h$ et $6h$) à $T = 20^{\circ}C$	48
Figure III.14: Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier dans H ₂ SO ₄ 1N en absence et en présence l'HE des noix des fruits de SM pour ($t_{im}= 1h, 2h, 4h$ et $6h$).....	50
Figure III.15.a : Droites d'Arrhenius de la dissolution du l'acier dans H ₂ SO ₄ 1N à différentes températures en absence l'huile de noix des fruits de SM.....	51
Figure III.15.b Droites d'Arrhenius de la dissolution du l'acier dans H ₂ SO ₄ 1N à différentes températures en en présence de l'huile des noix de fruits de SM.....	52
Figure III.16.a: Variation de Ln (Vcor/T) en fonction de l'inverse de la température en absence de l'huile des noix de fruits de SM.....	55
Figure III.16.b: Variation de Ln (Vcor/T) en fonction de l'inverse de la température en présence de l'huile de noix de fruits de SM.....	56

Chapitre I :

Tableau I.1 : les principaux facteurs de corrosion.....4

Chapitre III :

Tableau III.1 Criblage phytochimique de l'extrait Des noix des fruits des noix des fruits des SM.....41

Tableau III.2 : Composition chimique de l'échantillon D'acier (en % massique).....42

Tableau III.3: Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec L'huile essentielle des noix des fruits de SM. À différentes concentrations et avec le temps d'immersions (1 h et 2h.4h.6h) dans la solution de H_2SO_4 1N à $T = 20^\circ C$43

Tableau III.4 : Les valeurs de la variation de l'efficacité Inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations De l'huile durant deux temps différents d'immersion dans H_2SO_4 1N.....45

Tableau III.5 : Les valeurs de l'énergie libre de L'adsorption ($-G^\circ$)_{ads} pour les deux temps D'immersion (1h, 2 h,4h,6h) dans la solution avec L'huile essentielle est calculée à partir des valeurs de K.....49

Tableau III.6 : Les valeurs d'énergies d'activation sans (E_a) et avec HE (E_a^{inh}) pour l'acier à différentes Températures du Et en fonction du temps d'immersion.....53

Tableau III.7 : Paramètre thermodynamique En absence et présence l'HE des noix des fruits de SM Sur la surface de l'acier à différentes températures.....57

Sommaire

Introduction	1
---------------------	----------

Chapitre I :

Etude bibliographiques de la corrosion des métaux

I.1 Généralité sur la corrosion	3
I.1.1. Définition	3
I.1.2. L'origine de la corrosion	4
I.1.3. Phénomènes de corrosion	4
I.1.4. Différents processus de la corrosion	5
I.1.5. Les principaux facteurs de corrosion	6
I.1.6. Types de corrosion	6
I.1.6.1. Corrosion uniforme	6
I.1.6.2. Corrosion localisée	7
I.1.7. Diagramme potentiel - pH de Pourbaix	10
I.1.8. Vitesse de corrosion	11
I.2. Inhibiteurs de corrosion	11
I.2.1. Définition d'inhibiteur	11
I.2.2. Propriétés des inhibiteurs	11
I.2.3. Utilisation	12
I.2.4. Classement d'inhibiteur	12
I.2.4.1. Domaine application	13
I.2.4.2. Domaine par réaction partielle	13
I.2.4.3. Par mécanisme réactionnel	16
I.2.4.4. Adsorption des inhibiteurs en milieu acide	16
I.2.4.5. Type d'adsorption	16
I.2.5. Influence de la concentration	17
I.2.6 : Influence de la densité électronique	18

Chapitre II

: Etude bibliographique sur le *Schinus-Molle* (SM)

II. Introduction.....	19
II.1.Présentation de la plante étudiée : <i>Schinus- Molle</i> :.....	19
II.1.2 Définition.....	20
II.1.3.Classification et description botanique du <i>Schinus molle</i> :.....	20
II.1.3.1.Classification taxonomique	20
II.1.3.2.Description botanique.....	21
II.1.3.3.Utilisation thérapeutique :	21
II.1.3.4.Toxicité de <i>Schinus Molle</i>	22
II.2Huiles essentielles(HE) :.....	22
II.2.1. Histoire des huiles essentielles	22
II.2.2. Définition	22
II.2.3. Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles	23
II.2.3.1. Propriétés physiques :.....	23
II.2.3.2.Composition chimique	24
II.3 : synthèse phytochimique :.....	25
II.3.1 : définition :.....	23
II.3.1.1 : tanins :.....	25
II.3.1.2. Flavonoïdes :	26
II.3.1.3.Alcaloïdes	27
II.3.1.4. saponisides	28
II.3.1.5 : Stéroïdes, stérol et terpénoïdes	29
II. 4. Méthodes d'extraction.....	30
II.4.1.Distillation	30
II.4.2 Hydro-distillation:	30
II.4.3. Extraction par entraînement à la vapeur d'eau	31
II.2.5. Huile essentielle des noix de fruits de <i>Schinus Molle</i>	32

Chapitre III :***Matériaux, Techniques et Résultats Expérimentaux***

III.1 .Matériel et méthodes.....	33
III.1.1.Matériel végétale	33
III.1.2.Extraction des huiles essentielles.....	34
III.1.3 Détermination du rendement en huile essentielle	35
III.1.4 Test phytochimique	35
III.1.4.1 Préparation de l'échantillon	36
III.1.4.2 Réaction de caractérisation	36
III.1.5 Synthèse qualitative	36
III.1.5.1 les saponines	36
III.1.5.2les tannins :.....	37
III.1.5.3 les flavonoïdes	38
III.1.5.4 le stérol et terpène.....	39
III.1.5.5 Les alcaloïdes	39
III.2. Matériau utilise.....	41
III.2.1. Préparation des solutions.....	42
III.2.2. Mesure de Perte de masse.....	42
III.2.3.Dispositif expérimental de corrosion.....	42
III.3.Résultats expérimentaux :.....	43
III.3.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier.....	43
III.3.2. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier	45
III.3.3. Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	47
III.4. Effet de la température.....	49
III.4.1. Loi d'Arrhenius.....	51
III.3.2. L'enthalpie et l'entropie d'adsorption :.....	54
Conclusion générale.....	59

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 et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce, soit à une protection provisoire.

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion donnés.

Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures.

L'utilisation d'extraits de plantes, comme d'inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de

publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins...).

L'objet de notre travail consiste à étudier l'interaction entre les huiles essentielles des noix de fruits de Schinus molle et la surface de l'acier au carbone dans un milieu acide. L'inhibiteur testé dans notre étude, est à base d'huile essentielle des fruits de Schinus-molle.

Notre manuscrite est subdivisé en trois chapitre essentielles :

- Dans le premier chapitre, nous parlons sur quelques notions sur la corrosion métallique dans un milieu acide, et sur les différents inhibiteurs de corrosion.
- Dans le deuxième chapitre, nous donnons une étude bibliographique sur la plante de Schinus Molle, ainsi sur les modes d'extractions d'extrait qui nous étudie et leur composition chimique.

-Le troisième chapitre est subdivisé en deux parties essentielles.

Dans la première partie, consiste à réaliser un criblage des principales familles chimiques présentes dans l'huile Schinus –molle, afin d'identifier la présence de ces composés.

La première partie est consacrée à l'optimisation de l'huile des noix de fruits de Schinus- Molle ajouté dans la solution de H_2SO_4 1N à température constante (20°C) à différents temps d'immersion (1h, 2h ,4h, 6h).

La deuxième partie consiste à étudier l'effet de la température du milieu (20 ; 30 ; 40 et50 °C) pour une concentration optimale de Schinus Molle pour un temps d'immersion égale (1h, 2h ,4h, 6h).

Chapitre I :

Etude bibliographiques de la corrosion des métaux

I.1 Généralité sur la corrosion

I.1.1.Définition :

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible. Elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple, l'anodisation de l'aluminium est une oxydation.

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [1].

Corrosion touche tous les domaines, du circuit intégré au pont en béton armé. Dans les pays industrialisés, les pertes de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut [2]. Ces chiffres prennent en compte:

Les pertes directes : remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion.

Les pertes indirectes : réparations, pertes de production.

- Les mesures de protection : utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique.

- Les mesures de prévention : surdimensionnement des structures porteuses, inspections et entretiens oxydation.

I.2. L'origine de la corrosion :

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différentes paramètres qui due la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal,
 - Composition chimique de l'environnement,
 - Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.)
 - Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.)
- [3].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [4].

I.1.3. Phénomènes de corrosion :

- Transformation de l'acier en rouille,
- Fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- Corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- Dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- Attaques des briques réfractaires par les laitiers
- Attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

I.1.4. Différents processus de la corrosion :

A. Corrosion chimique :

C'est l'attaque par la réaction avec formation d'un produit de corrosion à la surface de métal la corrosion chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique (équation I.1).



B. Corrosion électrochimique :

Ce produit dans le cas de la corrosion pur de solution aqueuse de fer intervenir le passage d'un courant électrique des ions

C. Corrosion biochimique [5].

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types.

1. Chimique par production de substances corrosives telles que CO₂, H₂S, H₂SO₄, NH₃ ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et déterminé par la formation d'acide chlorotique qui attaque le métal.
2. Certaines bactéries peuvent réduire le chlore par l'intermédiaire d'hydrogène suivant la réaction I.2



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc dépolarisation des cathodes et formation accélérées de Fe⁺² aux anodes (réaction I.3)



I.1.5. Les principaux facteurs de corrosion [6].

Le tableau suivant regroupe les principaux facteurs influençant sur la corrosion des métaux

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.1.6. Types de corrosion :

I.1.6.1. Corrosion uniforme :

La corrosion uniforme se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur, on peut calculer par l'équation suivante :

$$P = (m_1 - m_2) / (S \cdot t) \tag{I.4}$$

Sachant que : m_1 et m_2 : masse de pièce avant et après la corrosion

S : la surface de pièce

T : temps

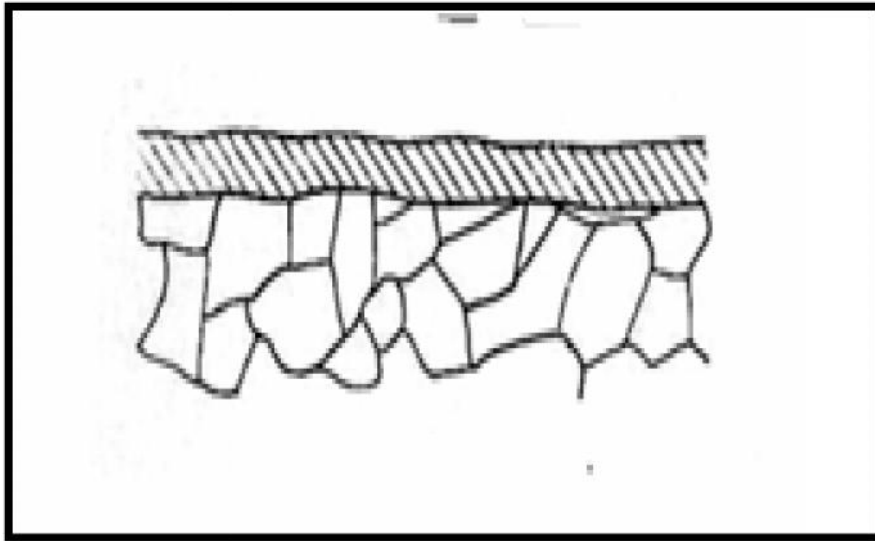


Figure I.1. la corrosion uniforme ou généralisée.

I.1.6.2. Corrosion localisée :

La corrosion localisée c'est un l'attaque se fait en certains point de la surface du métal par piqures la surface devient rugueuse, la perte de poids est relativement faible, mais les caractéristique mécanique sont sensiblement affectées (surtout la déformation du métal [7]).

A. Corrosion par piqures :

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piquuration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. CES piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto-propagent : au fond de la cavité créée, l'hydraule des ions métallique dissous entraine une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.

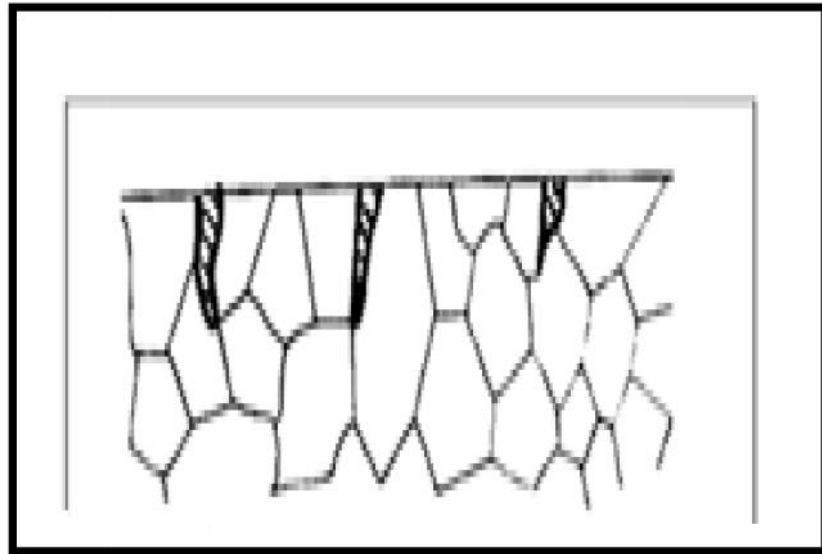


Figure I.2.la corrosion par piques

B. Corrosion sous contraintes :

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électro chimique .La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.

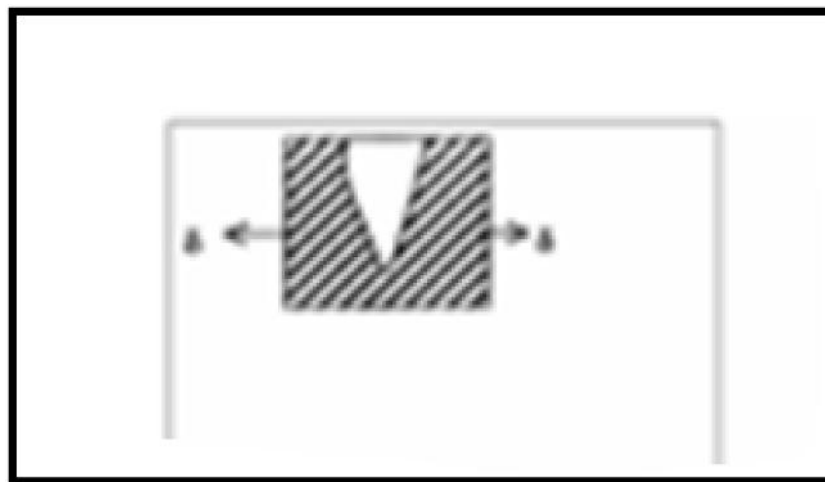


Figure I.3.la corrosion sous contraintes.

D .Corrosion par crevasse :

Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il ya alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène.

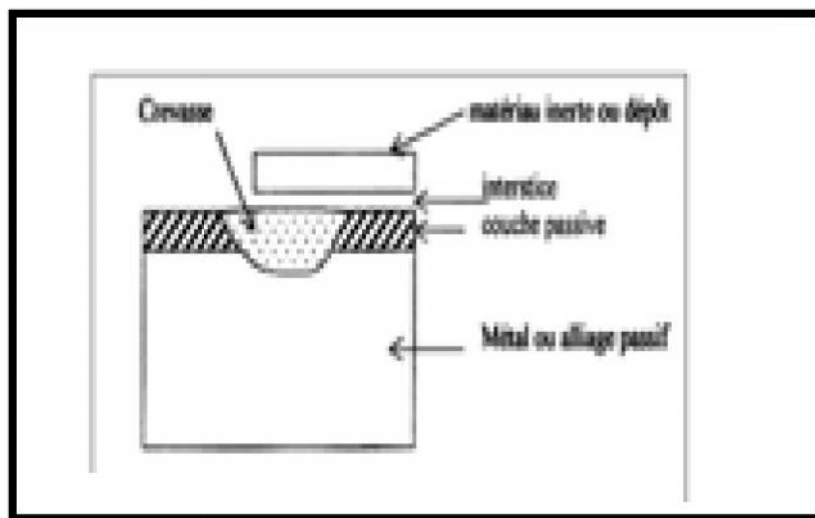


Figure I.4 : la corrosion par crevasse.

D. Corrosion galvanique :

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques, placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la génération d'ions dans le milieu biologique.

La partie la moins noble est l'anode la plus noble est la cathode.

I.1.7. Diagramme potentiel - pH de Pourbaix :

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH (figure I.6) qui délimitent différents domaines.

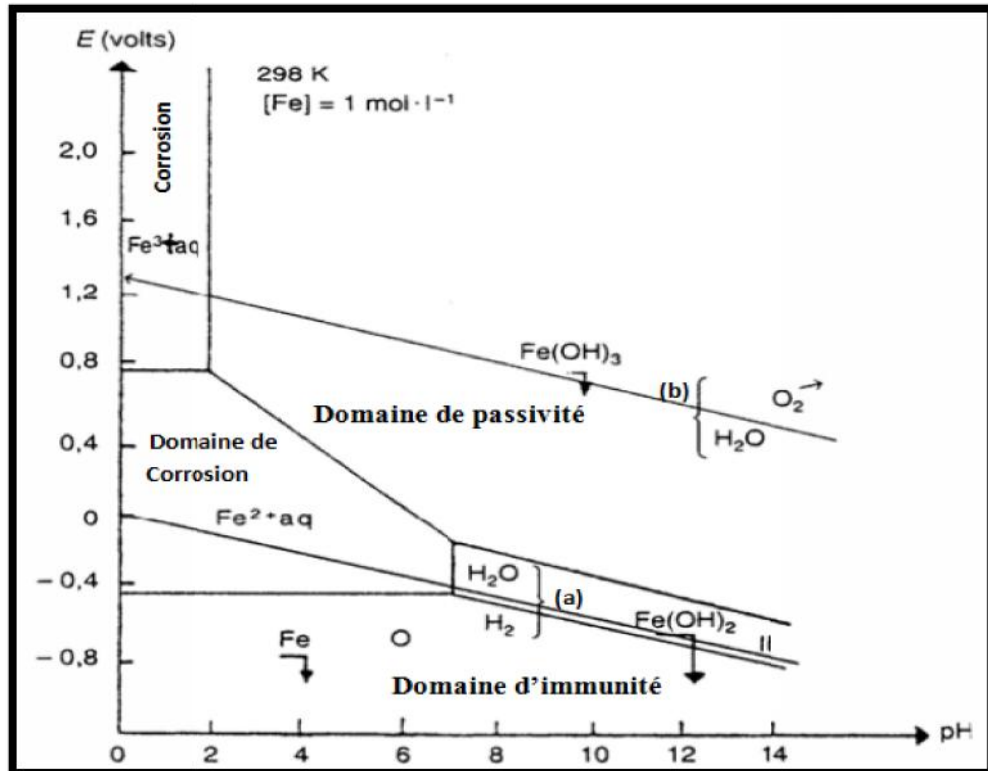


Figure I.5 : Diagramme E-pH du fer

Le diagramme de E-pH sur la figure I.5 indique qu'au-dessous de la droite a, l'eau se décompose avec un dégagement d'hydrogène, avec un dégagement d'oxygène au-dessus de la droite b entre les droites a et b, l'eau est thermodynamiquement stable.

Dans ce diagramme, on peut distinguer trois domaines essentiels:

- **Domaine de corrosion :** le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble tels que Fe^{2+} , Fe^{3+} .

- **Domaine de passivité** : le métal est protégé. Le produit de corrosion est un solide insoluble tels que $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- **Domaine d'immunité** : le métal est stable thermodynamiquement vis-à-vis du réactif.

I.1.8. Vitesse de corrosion :

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 CO_2 [8. 9].

I.2. Inhibiteurs de corrosion :

I.2.1. Définition d'inhibiteur :

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue (par la Nationale 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.2.2. Propriétés des inhibiteurs :

D'une manière générale un inhibiteur doit [11].

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisation ;

- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux.

I.2.3. Utilisation [12].

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux
- L'industrie du pétrole
- La protection temporaire des métaux
- Industrie des peintures.

I.2.4. Classement d'inhibiteur :

On peut classer les inhibiteurs en plusieurs domaines comme montre la figure I.7:

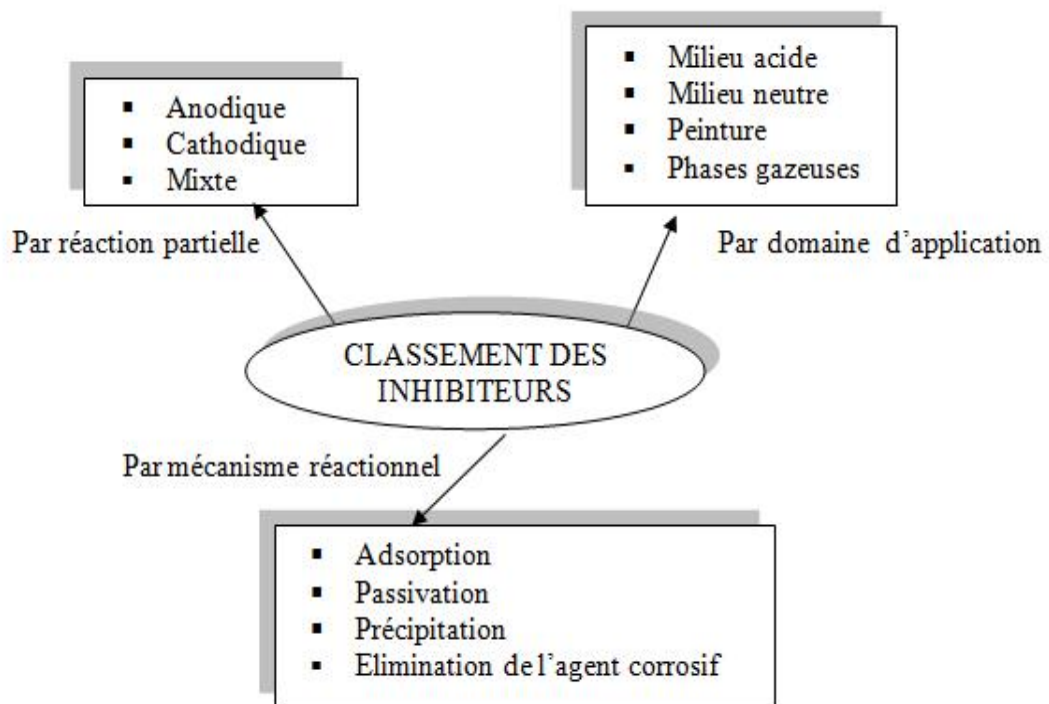


Figure I.7 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

I.2.4.1. Domaine application :

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organique ou gazeux.

A. Inhibiteur organique :

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ;

Cependant raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre alcalin. Les Inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière.

Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), Mercator (-SH), phosphorât

(-PO₃H₂), sulfona (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

B. Inhibiteur inorganique :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... .

Et parmi les cations inhibiteurs, on trouve essentiellement les ions Ca⁺² et Zn⁺². Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [11.13. 14].

I.2.4.2. Domaine 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 cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège la réduction du proton H^+ en milieu acide)[15].

A. 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.

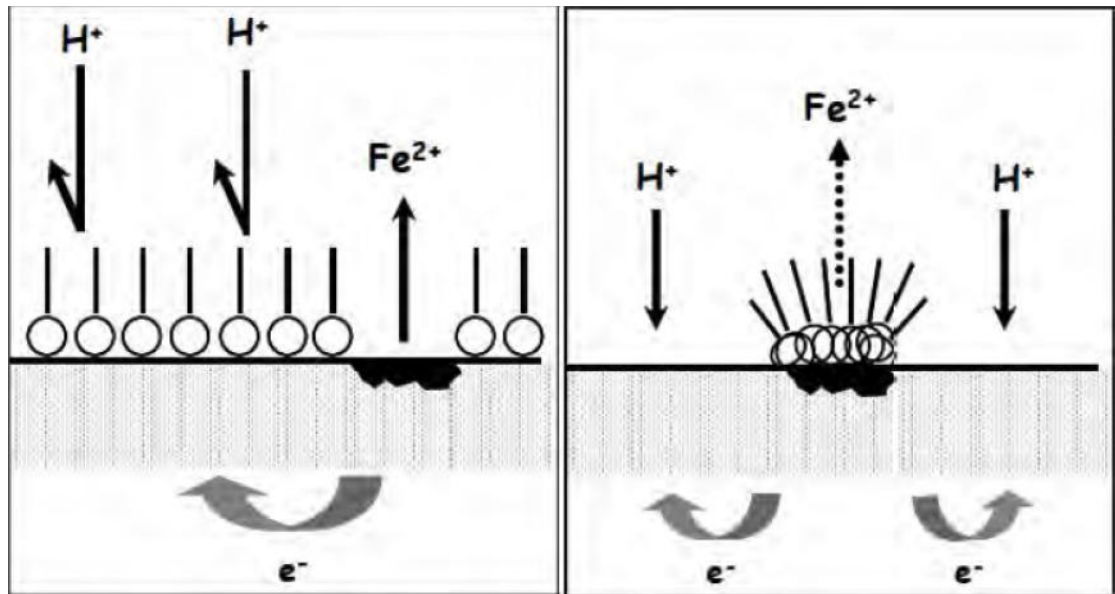
B. Inhibiteurs cathodiques :

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.

C. Inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [13].



a) blocage des sites cathodiques

b) blocage des sites anodiques

Figure. I.7 : blocage des sites cathodiques et anodiques.

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). 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 se déplace vers des valeurs négatives. Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent.

La vitesse des deux réactions partielles est modifiée mais modifie peu le potentiel de corrosion [16 .17].

I.2.4.3. Par mécanisme réactionnel :

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

I.2.4.4. Adsorption des inhibiteurs en milieu acide [18].

L'adsorption est un phénomène de la surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas tous leurs liaisons chimiques satisfaites, cette surface a donc tendance à combler ce manque en comptant atome et molécules se trouvant proximité.

I.2.4.5. Type d'adsorption :

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption.

A. Adsorption physique :

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [19].

B. Chimisorption :

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert. Un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

I.2.5. Influence de la concentration :

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes :

A. Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites.

Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [20]

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de site d'adsorption non occupée $(1 - \theta)$, (équation I.5).

$$V_{ads} = K_{ads} C_{inh} (1 - \theta) \quad \text{I.5}$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par l'inhibiteur adsorbé :

Inhibiteur peuvent souvent être représentées par isothermes classiques suivantes:

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule suivante:

$$\theta = \frac{k_a C_{inh}}{k_a C_{inh} + k_d} \quad \text{I.6}$$

K : désigne la constante

C_{inh} : La concentration de l'inhibiteur dans la solution.

B. Isotherme de type Temkin :

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ , les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a

attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$k \cdot C_{inhb} = \frac{\exp(f\theta)-1}{1-\exp[-f(1-\theta)]} \quad \text{I.7}$$

f est le facteur d'hétérogénéité énergétique de la surface.

C. Isotherme de type Frunkin [21].

$$C_{inhb} = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot e^{(-2\alpha\theta)} \quad \text{I.8}$$

α : Constante d'interaction par attraction

K : Constante d'adsorption

C_{inhb} : Concentration de l'inhibiteur dans la solution

Cette équation qui a l'origine a été trouvée pour une électrode de mercure, s'est étendue par la suite à tous les électrodes métallique.

I.2.6 : Influence de la densité électronique :

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série molécules organique organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels [20. 21].

Elle augmente donc dans l'ordre suivant :



- [1]: S.NESIC, G.T.SOLVI, S.SKJERVE, « comparison of rotating cylinder and loop methods », British corrosion journal, vol.32, I ssus 4, p269 (1997).
- [2] : Bernard Normand, Nadine Pébère, Caroline Richarde, Martine Wery, prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, PPUR, 2004, 798p. (ISBN2-88074-543-8).
- [3] :H.El bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. Université Mohammed 1 – oujde. 2000.
- [4] :R. Mehibil. Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Magister 2008. Université de Skikda.
- [5] : [http:// www.univ- Biskra. Dz](http://www.univ-Biskra.Dz) (enseignant / bensaada / corrosion. PDF.
- [6] :B. Mezhoud «synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers » mémoire de magister en chimie. Université Mentouri de Constantine. 2011.
- [7] :N. Bouaouadja« matériaux tome 1», édition OPU, (1992) 295.
- [8] : H.UHLIG, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris, pp87-102, pp231-240 ISB N2-100-04191-6 (1970).
- [9] : P.OLAV GARILAND. choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and pipelines, corracean USA , paper n°83 , Nace, Houston, pp. 83 (1998).
- [10]: NACE Glossary of corrosion terms. Materials Protection, 1965, vol. 4, n°1, pp.79-80.
- [11]: K. Rahmouni, thèse de doctorat, université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc. (2005).
- [12] : C. FIAUD, « inhibiteur de corrosion », Université pierre et Marie Curie, ENSC, paris techniques. De l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillissement, Vol. Cor 1005, pp. 1-14 (2006).

[13] : D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, Vol.12 (1997).

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

[15] : M. BOUNOUGHAZ, « les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CALCOR, pp. 34-38, 17 mai (1995).

[16] : D. LANDOLT, « traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux », Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, pp. 188-200. ISBN 2-88074-245-5 (1993).

[17] : S. NESIC, G. T. SOLVI, S. SKJERVE, « comparison of rotating cylinder and loop methods for testing CO₂ corrosion inhibitors », British corrosion journal, Vol. 32, Issue 4, p. 269 (1997).

[18] : D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Alden Press, Oxford, 495 (1993).

[19] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Faux-poivrier_odorant.

[20] : www.starrenvironmental.com - License CC BY 3.0.

[21] : <http://commons.wikimedia.org> - License CC BY-SA 3.0 ou GFDL.

Chapitre II :

Etude bibliographique sur le Schinus-Molle

(SM)

II. Introduction :

Parmi les espèces les plus importantes du genre schinus on compte [1].

Schinus chichita var. rhoifolius (Aroeira Blanca).

Schinus lentiscifolius (Coroba).

Schinus longifolius (Molle—Schinus Molle).

Schinus polygamus (Pepper Tree).

Schinus terebinthifolius (Brazilian Pepper tree Schinus terebinthifolius).

En Algérie, le genre schinus est représenté par trois espèces, en l'occurrence schinus Molle, schinus terebinthifolius, schinus longifolius [2].

II.1.Présentation de la plante étudiée : *Schinus- Molle* :

Dans les Andes péruviennes, où il est nommé « *Molle* » (prononcer « moyé »), il sert comme combustible, comme barrière dans les champs et les pâturages, il est planté le long des murets de pierre sèche pour les soutenir. Son écorce et sa résine ont des vertus médicinales très efficaces, connues depuis des temps reculés, il rejette immédiatement sans dommage, c'est pourquoi, il est utilisé comme le saule têtard d'Europe par les paysans andins, toujours à la recherche de bois et de combustible [3].

On fabrique encore de nos jours dans les Andes une *Chicha* (bière) à partir des fruits du Molle. L'espèce est également cultivée pour son caractère ornemental en Amérique du sud et centrale et dans les jardins méditerranéens [3].



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

II.1.2 Définition:

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

On le trouve dans les déserts andins du Pérou, mais aussi dans le centre du Chili et de l'Argentine [4].

II.1.3.Classification et description botanique du *Schinus molle* :

II.1.3.1.Classification taxonomique :

Embranchement : Spermaphytes

Sous embranchement : Angiospermes

Classe : Dicotylédones

Sous classe : Rosidae

Ordre : Spindales

Famille : Anacardiaceés ou Térébinthaceae

Genre : *Schinus*

Espèce : *Schinus Molle* [5].

II.1.3.2. Description botanique :

Le *Schinus Molle* a un feuillage persistant à odeur de térébinthe qui explique son appartenance à la famille botanique des Anacardiaceae (Anacardiaceae ou Terebinthaceae). Ses feuilles sont alternes de couleurs vert sombre, composées de 15 à 20 paires de folioles étroites dentées, la foliole terminale est plus grande (4 à 9 cm de long sur 1.5 à 3.5 cm de large). Ses rameaux sont en grêles retombantes vers le sol [5]. Sa floraison est sous forme de longues grappes pendantes au printemps. Les fleurs sont petites, unisexuées, couleur Jaune verdâtre [6]. Les fruits sont de petites drupes rougeâtres qui ont une grosseur et une saveur rappelant celles du grain de poivre, sont en grappe de 4 à 6 mm de diamètre contenant une seule graine de couleur brune [7].



Figure II.2 : Description botanique du Schinus-Molle.

II.1.3.3. Utilisation thérapeutique :

Les médecines traditionnelles pratiquées de part et d'autre des rives de la méditerranée utilisent les huiles essentielles du *Schinus-Molle* comme analgésique, anti inflammatoire, anti tumoraux, anti bactérien et insecticide [8]. Les études expérimentales effectuées sur le S.molle ont mis en évidence différentes activités biologiques et pharmacologiques de S.molle qui montrent que cette plante est un hypotenseur [9], anti-tumorale [10], antibactérien [11], antifongique, anti-inflammatoire[12] , analgésique[13] , et antidépresseur [14],

mais aucune étude n'a été menée contre les agents pathogènes des plantes. Des extraits de ses feuilles de ont montré un niveau élevé d'effet anti microbien contre l'Agrobacterium, les tumefaciens et Bacillus subtilis [15]. Cet extrait est aussi utilisé pour traiter l'ophtalmie et les rhumatismes. Autre effets médicaux des huiles de l'écorce sont connus pour traiter l'ulcère, l'urétrite, les verrues, les plaies et les maladies vénériennes [16].

Bien que plusieurs études aient déterminé les activités biologiques de ces plantes, toutes ont été menées en Amérique du Sud d'où elles sont originaires et aucune n'a été menée sur le continent africain.

II.1.3.4. Toxicité de Schinus Molle [17]:

Plante toxique à haute dose (fruits).

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

II.2 Huiles essentielles (HE) :

II.2.1. Histoire des huiles essentielles :

Les premières traces d'utilisation de l'aromathérapie remontent à plus de trente mille ans. Les aborigènes d'Australie, au moyen de la fumigation, étaient de grands utilisateurs de tea trie (arbre à thé), Les témoignages les plus anciens concernant l'obtention de produits naturels sont contenus dans les livres sanscrits des Ayurveda. La médecine ayurvédique utilise en grande part les plantes aromatiques. Les Hindous connaissaient la fermentation, en tiraient des produits par distillation comme les essences de Calamus et d'andropogon, même s'il s'agissait de solutions alcooliques. Aux Indes, les eaux aromatiques et les parfums étaient largement utilisés, aussi bien lors des sacrifices religieux que pour assainir le corps, l'esprit ou l'habitat, ou bien en bains aromatiques. [18].

II.2.2. Définition :

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

Les huiles essentielles, appelées aussi essences, sont des mélanges de substances aromatiques produites par les nombreuses plantes et présentes sous forme de minuscules gouttelettes dans les feuilles, la peau des fruits, la résine, les branches, les bois. Elles sont présentes en petites quantités par rapport à la masse du végétal : elles sont odorantes et très volatiles, c'est –à-dire qu'elles s'évaporent rapidement dans l'air [19].

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

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

II.2.3. Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles :

II.2.3.1. Propriétés physiques :

Les huiles essentielles possèdent en commun un certain nombre de propriétés physiques [20] :

- Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles fixes, les émulsifiants et dans la plupart des solvants organiques et peu solubles dans l'eau à laquelle, toutefois, elles communiquent leur odeur.
- Leur point d'ébullition varie de 160° C à 240°C.
- Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau, elle varie de 0,75 à 0,99 (les huiles essentielles de saffran, de girofle ou de cannelle constituent des exceptions).

- Elles ont un indice de réfraction élevé.
- Elles sont dextrogyres ou lévogyres, rarement inactives sur la lumière polarisée.
- Elles dissolvent les graisses, l'iode le soufre le phosphore et réduisent certains sels.
- Ce sont des parfums, et sont conservation limitée.
- Sont très altérables et sensibles à l'oxydation (mais ne rancissent pas).
- Ce sont des substances de consistance huileuse, plus ou moins fluides voire rétinoides, très odorantes et volatiles.
- A température ambiante, elles sont généralement liquides, incolores ou jaunes pâles, il existe, cependant quelques exceptions.
- Ce sont des produits stimulants, employé à l'intérieur, comme à l'extérieur du corps, quelque fois purs. Généralement en dissolution dans l'alcool ou un solvant adapté.

II.3.2.Composition chimique : [21-22] :

La détermination de la composition chimique a intéressée de nombreux chercheurs et les méthodes d'analyse chimique de plus sophistiquées ont permis d'identifier un très grand nombre de constituants des huiles essentielles. Les huiles essentielles sont des mélanges plus ou moins complexes dont les constituants jouent du point de vue parfum des rôles d'inégale importance : les uns contribuent puissamment à l'arôme de l'essence, certains participent simplement à l'harmonie du mélange, d'autres sont complètement inodores ou peu odorants. Les

Constituants des huiles essentielles appartiennent de façon quasi exclusive, à deux

Groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : le groupe des Terpénoïdes d'une part et le groupe des composés aromatiques dérivés du Phénylpropane, beaucoup moins fréquents, d'autre part.

II.3 : synthèse phytochimique :

II.3.1 : définition :

Le screening phytochimique met en évidence la présence des familles de molécule active, c'est un test qualitatif qui permet de mettre en évidence les composés chimiques se trouvent dans un produit végétal ou autres tels que : les flavonoïdes, tannins, alcaloïdes, saponines, anthraquinones.....

II.3.1.1 : tanins : [23]

On appelle communément «Tanins» des substances d'origine végétale, non azotées, de structure poly phénolique, soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, peu soluble dans l'éther, de saveur astringente et ayant la propriété commune de tanner la peau. Leur poids moléculaire varie de 500 à 3000. Les tanins existent à l'état de complexes, les tannoïdes ; certains combinés à des sucres sont dénommés tannoïdes.

- **Classification des tanins :**

Il existe deux catégories de tanins, d'origine biosynthétiques différentes : les tanins hydrolysables et les tanins condensés.

1-tanins hydrolysables : sont des esters d'un sucres ou d'un acide phénol, ou de dérivés d'acide phénols ; la molécule glucidique est on général du glucose, mais dans certains cas des polysaccharides. On les divise on :

Gallo- tanins et Ellagi -tanins

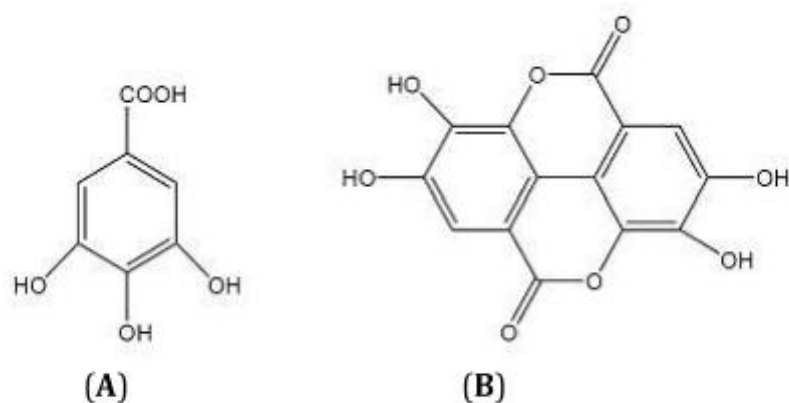


Figure II.3 : structure chimique de l'acide gallique (A) et ellagique (B).

2-tanins condensés : ce sont des polymères flavanoliques, les chaînes de polymères flavanoliques comptent de 2 à 20 unités.

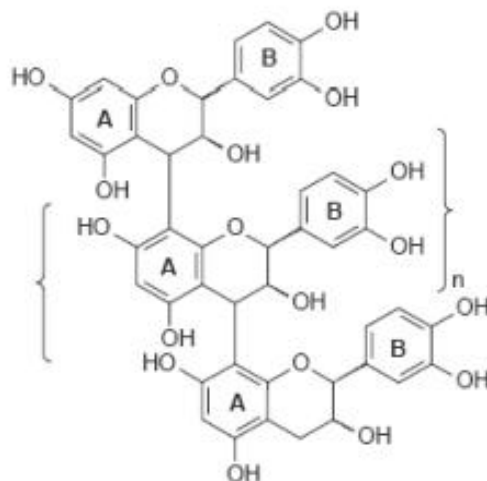


Figure II.4 : structure de base des tanins condensée

II.3.1.2. Flavonoïdes : [23]

Le terme flavonoïde provenant du latin «flavus», signifiant «jaune», désigne une très large gamme de composés naturels appartenant à la famille des poly phénols. Ils sont considérés comme des pigments quasiment universels des végétaux. On les trouve dissoutes dans les vacuoles à l'état d'hétérosides, presque toujours hydrosoluble.

Ils sont responsables de la coloration des fleurs des fruits et parfois des feuilles.

- **Structure chimique et classification :**

Tous les flavonoïdes ont une origine biosynthétique commune ce qui explique le fait qu'ils possèdent le même squelette de base à quinze atomes de carbones, constitué de deux unités aromatiques, deux cycles en C6 (A et B), reliées par une chaîne en C3. Ils peuvent être regroupés en plusieurs classes selon le degré d'oxydation du noyau central.

Flavones- flavanols- flavanones- anthocyanidines- isoflavones.

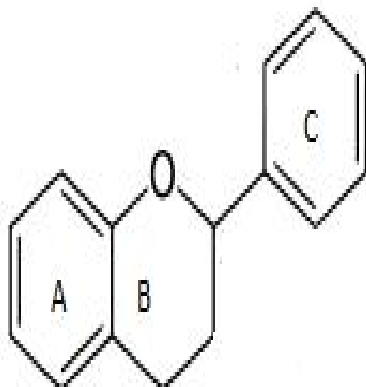


Figure II.5: structure de flavonoïde

II.3.1.3. Alcaloïdes : [23]

Les alcaloïdes sont des substances d'origine biologique et le plus souvent végétale (ils sont rare dans le règne animal), des substances azotées, à réaction alcalines (alcaloïdes+acide sels). Leurs noms se terminent souvent par « INE ». Les alcaloïdes renferment toujours du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, et le plus souvent, en plus, de l'oxygène (exceptionnellement quelques alcaloïdes contiennent du soufre). Les alcaloïdes donc sont des produits aminés naturels qui ont des effets physiologiques sur l'organisme humain.

- **Constitution chimiques et classification :**

Selon que l'azote soit engagé dans un cycle ou non on a :

1-Alcaloïdes non hétérocycliques : rares les plus importants dérivés de l'amino-éthyle- benzène.

2-Alcaloïdes hétérocycliques :

-Les plus nombreux.

-Peuvent être mono ou polycycliques.

3-alcaloïdes aliphatiques :

-non. Cycliques

Peu nombreux.

II.3.1.4. saponisides : [23]

Les saponines sont généralement connues comme des composés non-volatils, tentions- actifs qui sont principalement distribués dans le règne végétal. Le nom «saponine» est dérivé du mot latin *sapo*, qui signifie «savon». En effet, les molécules de saponines dans l'eau forment une solution moussante.

- **Structures et classification :**

Structuralement, les saponines peuvent être classées en deux groupes selon la nature de la gèneine, saponine stéroïdique et saponine tri terpénique.

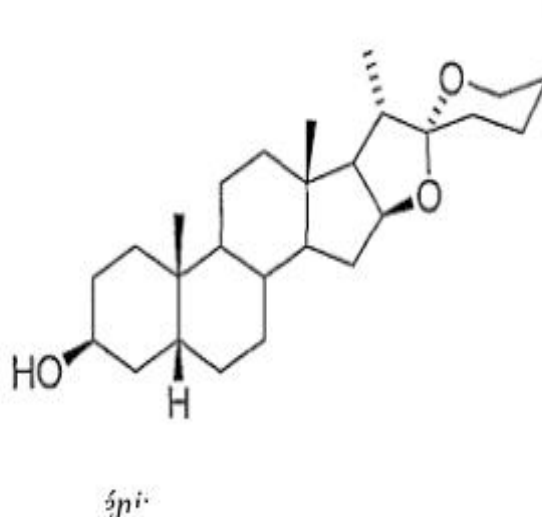


Figure II.6 : Squelettes des gènes stéroïdique des saponisides (EXP : spirostane)

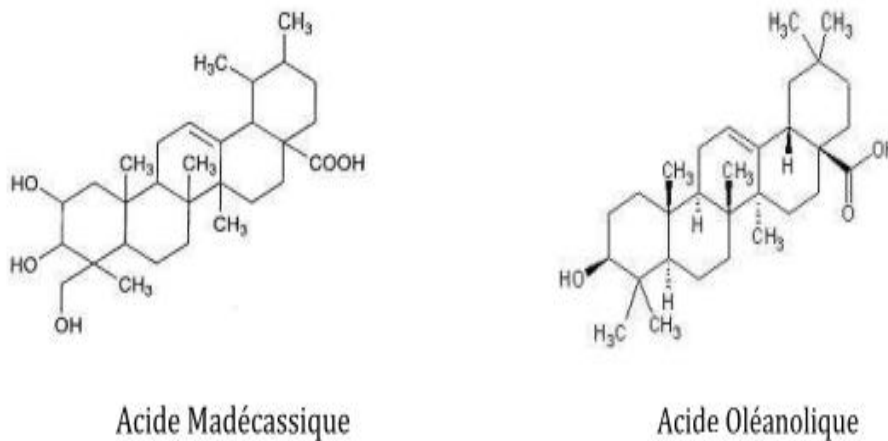


Figure II.7: exemples de génines tri terpénique

II.3.1.5 : Stéroïdes, stérol et terpénoïdes :

Les stéroïdes, stérols et les terpénoïdes constituent Sans doute le plus vaste ensemble connu de métabolites des végétaux, ils regroupent plusieurs sous Familles .les stérols joues un rôle important dans la qualité des graisse et des huiles [24]. Ils se présentent sous forme des alcools libres (exemple : sitostérol), ou sous Forme des esters associés par des glucoses (exemple : glucoside stérols) [25]

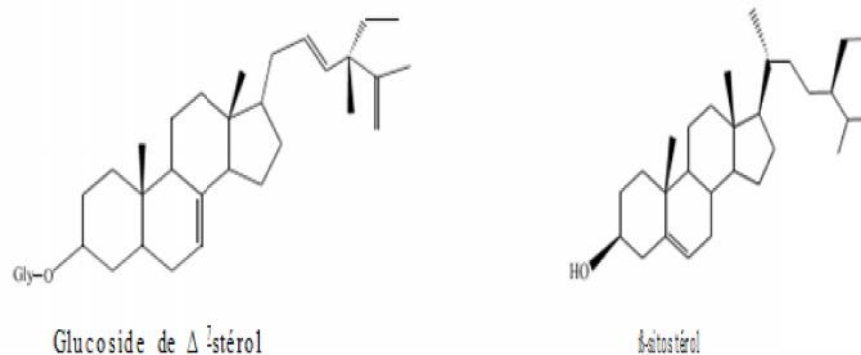


Figure II.8 : glucoside de stérol et sitostérol.

II. 4. Méthodes d'extraction:

Les huiles essentielles sont des produits obtenus soit à partir des matières premières naturelles par distillation à l'eau, soit à partir des fruits de citrus par des procédés mécaniques et qui sont séparés de la phase aqueuse par des procédés physiques [26].

II.4.1. Distillation :

La distillation peut être définie comme étant la séparation des constituants d'un mélange de deux ou plusieurs composants en fonction de leur température de passage à l'état gazeux (ébullition ou sublimation). La distillation peut s'effectuer avec recyclage de l'eau de distillation (cohobation), ou sans recyclage. La production des huiles essentielles se ferait donc en deux étapes : la diffusion de l'huile essentielle de

L'intérieur des tissus vers la surface du matériel végétal, et l'évaporation et entraînement à la vapeur d'eau.

Le principe de la distillation repose sur la propriété qu'ont les huiles essentielles d'être volatiles sous l'effet de la chaleur, l'huile est alors entraînée par la vapeur d'eau. Après condensation, l'huile essentielle se sépare du distillat par décantation.

Il existe deux méthodes de base de distillation pour l'obtention des huiles essentielles qui reposent sur le même principe : entraînement des constituants volatils du matériel végétal par la vapeur d'eau. La différence entre eux réside dans le degré de contact entre l'eau liquide et le matériel végétal [27].

II.4.2 Hydro-distillation :

L'hydro distillation proprement dite, est la méthode normée pour l'extraction d'une huile essentielle [28], ainsi que pour le contrôle de qualité [29].

Le principe de l'hydro distillation correspond à une distillation hétérogène. Le procédé consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau.

L'ensemble est ensuite porté à ébullition généralement à pression atmosphérique [30] comme montre la figure II.9.

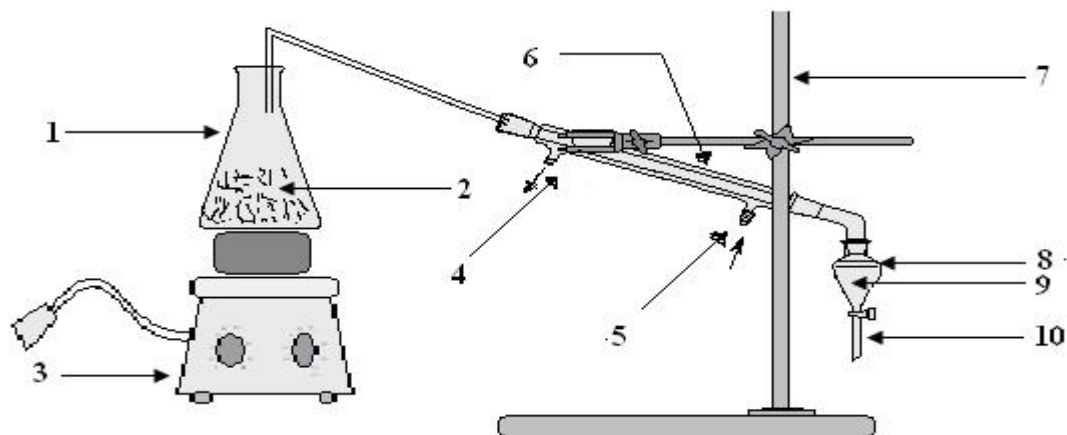


Figure II.9 : Le montage de l'hydro distillation

- | | |
|-------------------------|------------------------------|
| 1- Le Flacon Erlenmeyer | 6- réfrigérant |
| 2- l'eau + la plante | 7- le support de réfrigérant |
| 3- chauffe-ballon | 8- l'huile essentielle |
| 4- la sortie de l'eau | 9- l'eau aromatique |
| 5- - l'entrée de l'eau | 10- l'ampoule décomptée |

II.4.3. Extraction par entraînement à la vapeur d'eau :

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles des plantes aromatiques. A la différence de l'hydro distillation, cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter [31]. La vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle » comme montre la figure II.10. Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique (l'huile essentielle).

L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile [32].

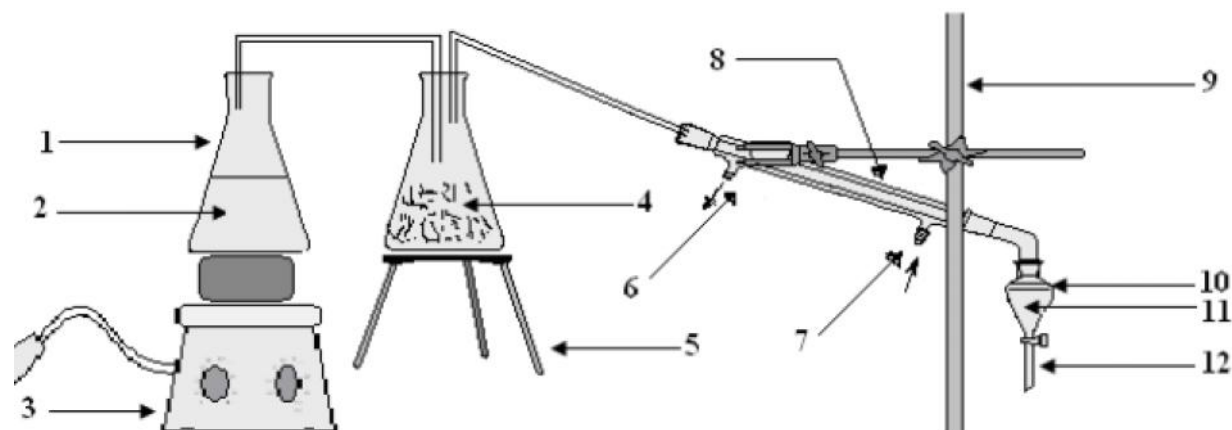


Figure II.10 : Montage de l'entraînement à la vapeur d'eau

- | | |
|---------------------------------------|------------------------------|
| 1- Le flacon Erlenmayer | 7- l'entrée de l'eau |
| 2- l'eau | 8- réfrigérant |
| 3- Chauffe-ballon | 9- le support de réfrigérant |
| 4- la plante | 10- l'huile essentielle |
| 5- le support de Le Flacon Erlenmayer | 11- l'eau aromatique |
| 6- la sortir de l'eau | 12- l'ampoule décomptée |

II.2.5. Huile essentielle des noix de fruits de Schinus Molle :

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

Note : l'extraction de l'huile de Schinus Molle sèche se fait à partir des noix de fruits de cette plante.

- [1]: Robert D. Raabe, (2011) Plants Resistant or Susceptible to *Armillaria mellea*, The Oak Root Fungus Department of Environmental Science and Management University of California, Berkeley.
- [2] : Quezel P. et Santa S., (1962), nouvelle Flore d'Algérie et des Régions Désertiques Méridionales, Tome I, Centre Nationale de la Recherche Scientifique
- [3] : http://fr.wikipedia.org/wiki/Faux-poivrier_odorant.
- [4]: www.starrenvironmental.com - License CC BY 3.0.
- [5]: Madhu Babu Kasimala, Bikshal Babu Kasimala (2010), a review on Brazilian Pepper plant: *Schinus molle*, Journal of Atoms and Molecules an international online journal ISSN – 2277 – 1247.
- [6]: Patrick Anderson, (1992), Anacardiaceae (cashew family) *Schinus huigana* Mol., *Schinus molle* L. var. *Huigana* (Mol.), *Schinus molle* var. *areira* (L.) DC, Peace Corps, Bolivia.
- [7]: Leslie Taylor, 2002, Brazilian Peppertree, from *Herbal Secrets of the Rainforest*, Published and copyrighted by Sage Press, Preprinted 2nd edition © 2002-2003. ue, p266-295.
- [8]: Dikshit A, Naqvi AA, Husain A (1986). *Schinus molle*: a new source of natural fungitoxicant. *Appl. Environ. Microbiol.* 51(5): 1085 – 88.
- [9]: Marongiu, B., Porcedda, A.P.S., Casu, R., Pierucci, P. (2004) Chemical composition of the oil and supercritical CO₂ extract of *Schinus molle* L. *Flavour and Fragrance Journal*, 19, pp.554–558.
- [10]: Diaz C, Quesada S, Brenes O, Aguilar G, Ciccio JF (2008). Chemical composition of *Schinus mole* essential oil and its cytotoxic activity on tumour cell lines. *Nat.Prod.Res.* 22(17): 1521-1534.
- [11] : Erazo S, Delporte C, Negrete R, Garcia R, Zaldivar M, Ittura G, Caballero E, Lopez JL, Backhouse N (2006). Constituents and biological activities of *Schinus polugamus*. *J. Ethnopharmacol.*, 107(3):395-400.
- [12] : Yuequin Z, Recio MC, Manéz S, Giner RM, Cerda-Nicolas M, Rios JL (2003). Isolation of two terpenoids and a biflavanone with anti-inflammatory activity from *Schinus molle* fruits. *Planta. Med.*, 69(10): 893-898.

- [13]: Abdel-Sattar, E., Zaitoun, A.A., Farag, M.A., El Gayed, S.H., Harraz, F.M. (2010) Chemical composition, insecticidal and insect repellent activity of *Schinus molle* L. leaf and fruit essential oils against *Trogoderma granarium* and *Tribolium castaneum*. *Nat. Prod. Res*, 3, pp. 226–235.
- [14]: Machado D.G., Kaster M.P., Binfaré R., Dias M., Santos A.R.S., Pizzolatti M.G., Brighente I.M.C., Rodrigues A.L.S., 2007. Antidepressant-like effect of the extract from leaves of *Schinus molle* L. in mice: Evidence for the involvement of the monoaminergic system. *Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry* 31: 421-428.
- [15]: Rhouma A, Ben Daoud H, Ghanmi S, Ben Salah H, Romdhane M, Demak M(2009). Antimicrobial activity of leaf extracts of *Pistacia* and *Schinus* species against some plant pathogenic fungi and bacteria. *J. Of Plant Pathol.* 91(2): 339 – 345.
- [16]: Orwa ET, 2007, Mutua A, Kindy R, Jamnadass R, Simons A (2009). *Agroforestry, Database: a tree reference and selection guide version 4.0.*
- [17]: M. Gundidza¹, N. Gweru¹, M. L. Magwa,^{and} V. Mmbengwa and A. Samie, The chemical composition and biological activities of essential oil from the fresh leaves of *Schinus terebinthifolius* from Zimbabwe. *African Journal of Biotechnology* Vol. 8 (24), pp. 7164-7169, 15 December, 2009.
- [18] : Michel Bontemps *Les huiles essentielles, leur culture, leur histoire*2010.
- [19] :L’office des Publication Universitaires, (Padrini et Lucheroni, 1996)
- [20] : L’office des Publication Universitaires (Bardeau, 1976 ; Legrand, 1978 ; Lemberg, 1982 ; Bruneton, 1999).
- [21]: DE AQUIS. PJ. K.STANICH et Al, (2002). Antimicrobial activity of Individual and mixed fraction of dill, cilantro, coriander and eucalyptus Essential oils. *Int. J.Food .Microbiol.*
- [22] : TALEB.A., (2009). Tentative de corrélation entre l’étude pédologique des sols a *Artemisia herba alba* des différentes station situées Nord-Sud de tlemcen
- [23]:Cours Phytochimie II 2^{ème}année master. Dr djahra ali boutlelis 2014 /2015.
- [24]: rahman.A.et choudharyM.I. 1995. diterpenoid and steroidal alcaloide. *Nat Prod Rep* 12:361-379.

[25]: martin Y.; 2000. Determination of anabolique compounds in calf by liquid chromatography with photodiode-array detection, 125: 2230-2235.)

[26] : Hameurlaine S « Mise en évidence des huiles essentielles contenues dans les plantes Pituranthos scoparius et Rhantherium adpressum de la région de Ghardaïa ».2009.

[27] : Contribution à l'étude de la composition chimique et de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de Tinguarra sicula (L.) Parl. ET de Filipendu la hexapetala Gibb.2010.

[28] : Normes AFNOR Recueil des normes françaises. Huiles essentielles. AFNOR, Paris, 1992.

[29] : Luicita. Lagunes rivera. 2006. « Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe ». Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse, France.

[30] : M.E. LUCCHESI. Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles. 2005, Thèse d'Université de la Réunion.

[31] : C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », Techniques de l'ingénieur, COR1005.1990.

[32]: W. Machu, Proc. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, Suppl. n°5 (1971) 107.

Chapitre III :

Matériaux, Techniques et Résultats Expérimentaux

III.1. Matériel et méthodes :

Notre travail a été réalisé au laboratoire de chimie N°1 du département de chimie de la faculté de Technologie de l'université de Saida.

III.1.1. Matériel végétale :

Les échantillons des noix des fruits de Schinus Molle (SM) sec comme montre la Figure III.1, ont été récoltés au mois de mars et mois d'avril dans la ville de wilaya Saida.



Figure III.1 : Noix des fruits de Schinus Molle (faux poivrier).

III.1.2.Extraction des huiles essentielles :

L'extraction des huiles essentielles des noix des fruits de Schinus Molle a été effectuée par la méthode de l'Hydro-distillation dans un appareil de type Clevenger (figure III.2). Une ébullition pendant deux heures de 100 g des fruits de Schinus Molle (sec) avec un 600 ml d'eau distillée dans un ballon de 1 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 décanter.

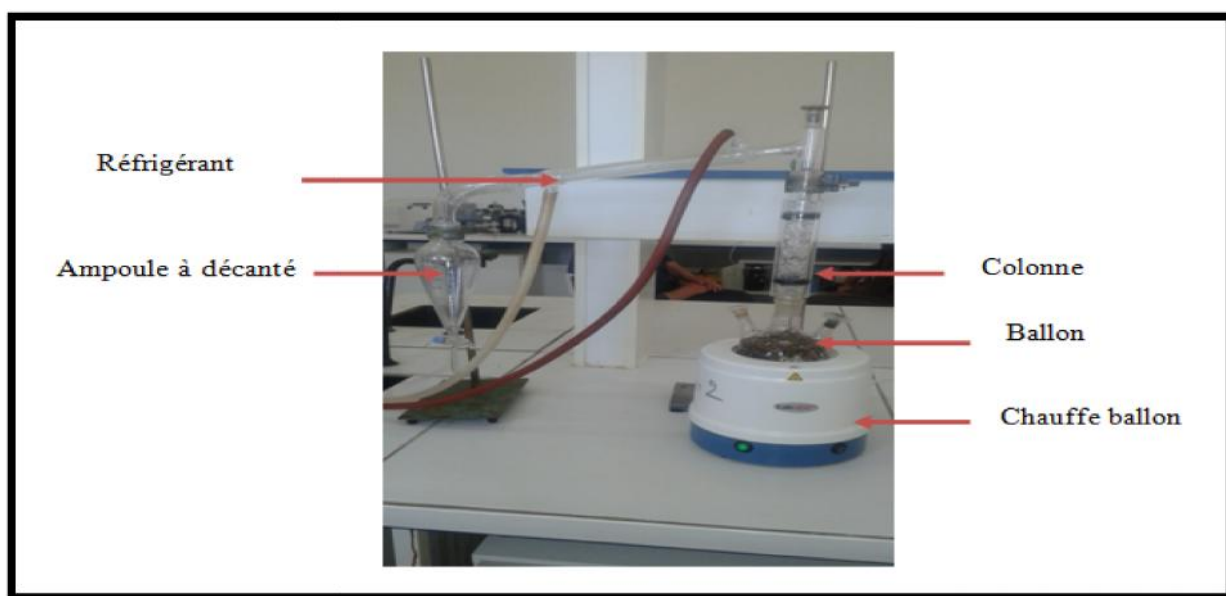


Figure III.2 : Montage utilisé pour l'extraction de l'huile essentielle des noix des fruits de Schinus Molle par la méthode d'Hydro-distillation.



Figure III.3 : Huile essentielle (HE) des noix des fruits de Schinus Molle (SM).

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

III.1.3 Détermination du rendement en huile essentielle :

Le rendement d'une extraction se calcule par le rapport entre la masse de l'huile essentielle extraite et la masse de la matière première végétale (en poudre généralement). Le rendement exprimé en pourcentage est calculé par la formule suivante :

$$R(\%) = (M_{HE} / M_{MV}) \cdot 100 \quad \text{III.1}$$

R : rendement de l'extraction en

M_{HE} : masse de l'huile essentielle extraite en (g).

M_{MV} : masse de la matière végétale en (g).

$$R(\%) = \frac{0,43g}{100g} \times 100 = 0,43$$

Le rendement en HE des noix des fruits de Schinus Molle égale à 0,43%.

III.1.4 Test phytochimique :

Les composés phytochimique sont des composés chimiques organiques présents naturellement dans les tissus végétaux (le préfixe « phyto- » signifie « plante » en grec), que l'on peut également trouver dans des aliments d'origine végétale.

Ces substances peuvent avoir une signification biochimique, par exemple les caroténoïdes ou les flavonoïdes. Certaines sont responsables de la couleur (comme le violet profond de la myrtille) et d'autres de propriétés organoleptiques (par exemple l'odeur de l'ail). Elles ne font pas partie des éléments nutritifs essentiels, mais pourraient avoir des effets positifs sur la santé [1-3]. On estime à près de 4000 le nombre de substances phytochimique [2].

III.1.4.1 Préparation de l'échantillon :

Dans cette partie nous avons travaillé sur les noix des fruits de la plante. Les fruits sont séchés à l'ombre à température ambiante (environ 20 à 25°C) pendant une semaine, puis elles sont écrasées dans un mortier et après sont passées à travers un tamis pour avoir une poudre (état final).

III.1.4.2 Réaction de caractérisation :

Le screening phytochimique est le moyen indispensable pour mettre évidence la présence des groupes de la famille chimique présente dans une drogue donnée. Toute fois, ce screening phytochimique ne renseigne pas sur la nature des molécules chimiques, bien entendu les tests de caractérisation phytochimique présentent des imprécisions, car ils sont basés en partie sur l'analyse qualitative.

Le principe est soit basé sur la formation de complexes insolubles en utilisant les réactions de précipitations, soit sur la formation de complexe colorés en utilisant des réactions de coloration. Les résultats sont classés en [4] :

Réaction très positive +++

Réaction moyennement positive ++

Réaction louche +

Réaction négative –

III.1.5 Synthèse qualitative :

III.1.5.1 les saponines :

Nous avons introduits 80ml eau distillé avec 2g (poudre) puis chauffer depuis 30mn, le mélange est filtré et refroidie .Le filtrat se met à une agitation vigoureuse dans le tube à essai.

La hauteur de la mousse est mesurée. L'évaluation de présence des saponines est comme suite [5] :

Pas de mousse = test négatif

Mousse moins de 1 cm = test faiblement positif

Mousse de 1-2 cm = test positif

Mousse plus de 2 cm = test très positif.



Figure III.4 Mise en évidence des saponines.

La figure III.4 montre la formation d'une mousse persistante et de longueur plus de 2cm après 30 mn d'agitation, ce qui confirme la présence en abondant des saponosides.

III.1.5.2 les tannins :

Nous avons introduit 10ml de solution aqueuse d'éthanol (1%) avec 1g de poudre, puis on filtre le mélange. Nous avons introduit 5ml de filtrat avec quelque goutte d'une solution $FeCl_3$ (1%), permet détecter la présence ou non de tanins, l'apparition d'une coloration bleu-noir ou vert- noir indique respectivement la présence de tannoïde ou de tanins vrais [6]



Figure III.5 : Mise en évidence des tannins.

L'apparition d'une coloration verdâtre (vert-noir), indiquant la présence des tanins

III.1.5.3 les flavonoïdes :

Nous avons introduit 15ml HCl (1%) avec 1g de poudre, et puis le mélange est filtré. Nous avons introduit 10ml de filtrat rendu basique avec NH_4OH .

L'apparition d'une couleur jaune claire dans la partie supérieure de tube, montrant la présence des flavonoïdes [7].



Figure III.6 : Mise en évidence des flavonoïdes.

D'après la figure III.6, nous avons remarqué l'apparition d'une couleur jaune claire, dans la partie supérieure de tube, mais n'est pas clair, ce qui confirme la

présence les flavonoïdes avec une quantité très faible dans les noix des fruits de SM.

III.1.5.4 le stérol et terpène [8]

Nous avons introduit 210ml d'éther de pétrole avec 5ml de poudre, nous avons filtré le mélange et après vaporisé.

Le résidu obtenu est mélangé avec 0,5ml d'acide acétique et 0,5ml chloroforme et 1ml d'acide sulfurique concentré.

Au point de contact entre les deux liquides, il ya l'apparition d'un cercle violet ou marron puis il devient gris, la présence des stérols et terpène.



Figure III.7 : Mise en évidence des stérols et terpènes

La figure III.7 montre l'apparition de la couleur marron que le gris ce qui confirme la présence des stérols et terpène

III.1.5.5 Les alcaloïdes :

La présence d'alcaloïdes est établie par la précipitation de sels et la révélation à l'aide du Réactif de Mayer et Wagner : [9]

a)- Réactif de Mayer :

Le Réactif de Mayer est constituée de deux solutions :

Solution A : 1,355g de chlorure de mercure dissoute dans 20 ml d'eau distillée.

Solution B : 5g d'iodure de potassium dissoute dans 20 ml d'eau distillée.

On mélange les deux solutions et on jauge jusqu'à 100 ml par d'eau distillée.

La formation d'un précipité blanc et après on ajoute quelque goutte du Réactif de Mayer, témoigné de la présence d'alcaloïde.



Figure III.8 : Mise en évidence des alcaloïdes par le test de Mayer.

b)- Réactif de Wagner :

C'est un mélange composé de 1,27g d'iode et 2 g d'iodure de potassium dissout dans 75 ml d'eau distillée. Ce mélange est jaugé jusqu'à l'obtention de 100ml de la solution.

S'il apparait un précipité brun montrant la présence d'alcaloïdes



Figure III.9 : Mise en évidence des alcaloïdes par le test de Wagner

La figure III.8 et III.9 montrent que le précipité ne forme pas pour les deux tests, ce qui confirme l'absence des alcaloïdes.

Les résultats obtenus par les tests de la phytochimie effectués sur les noix de fruits de plantes de Schinus Molle ont été récapitulés sur le Tableau III.1

Tableau III.1 : Criblage phytochimique de l'extrait des noix de fruits de SM

Composés organique		Extrait de Schinus Molle
Les alcaloïdes	Test 1	-
	Test 2	-
Les flavonoïdes		+
Les tannins		++
Les saponines		+++
Les stérols		+

+++ forte Présence ++ moyenne Présence + Traces - Absence

D'après le tableau III.1 nous remarquons que l'extrait des noix de fruits de SM est plus riche de substances organiques telles que les Tannins et les Saponines et moins pour les flavonoïdes et les stérols. Ces composés sont des substances organiques hétérocycliques aromatiques. L'absence des composés qui sont pour nous essentielle pour la protection contre la corrosion dans des milieux agressifs tels que les alcaloïdes n'empêche pas d'utiliser (de tenter) cette l'huile comme un inhibiteur de corrosion dans des milieux agressifs.

III.2. Matériau utilise

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

Tableau III.2 : Composition chimique de l'échantillon d'acier (en %

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

massique)

III.2.1. Préparation des solutions

La solution corrosive est une solution d'acide sulfurique 1N (avec ou sans inhibiteur) obtenue par dilution à partir de l'acide commercial concentré à (92 - 97 %) (marque Pro labo).

La gamme de concentrations de l'huile utilisée pour l'inhibition varie de 0,5 g à 3 g/l. (On dépasse cette concentration, pour avoir une bonne solubilité)

III.2.2. Mesure de Perte de masse

Les essais de perte de poids sont effectués en fixant un échantillon sur un fil support en polymère dans un bûcher contenant 100 ml de l'électrolyte. Un bain marie a été utilisé pour permettre la température désirée de l'électrolyte constante. Les échantillons utilisés sont rectangulaires et présentent une surface totale 3 à 5 cm² (deux faces + les côtés). Les échantillons d'acier subissent un polissage aux papiers abrasifs de granulométrie décroissante (du grain 240 jusqu'au 1200). Les échantillons subissent un rinçage à l'eau distillée, un dégraissage à l'acétone et un rinçage à l'eau distillée, enfin un séchage. Les échantillons sont pesés après et avant chaque essai.

III.2.3. Dispositif expérimental de corrosion

Pour des tests de corrosion, nous avons conçu un dispositif expérimental de corrosion comme montre la figure III.10. Les échantillons sont placés sur un support non métallique et immergés pendant un temps bien défini dans la Solution de H₂SO₄ 1N, de volume 100 ml aérée, non agitée et avec différentes température du milieu.

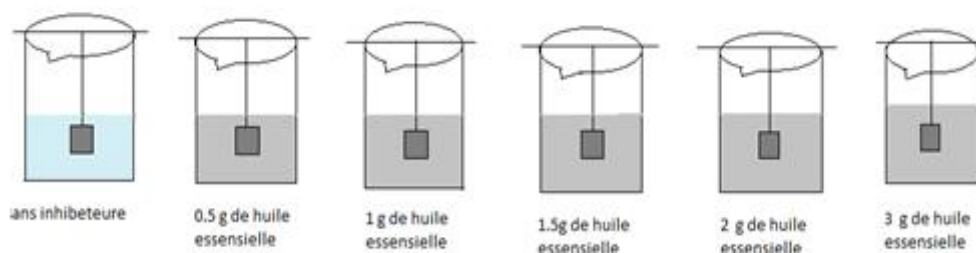


Figure III.10 : Dispositif expérimental de corrosion.

III.3.Résultats expérimentaux :

III.3.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier

Les mesures de perte de poids sont répétées trois fois pour chaque échantillon dans un nouveau milieu.

Le tableau III.3 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier (V_{cor} en $mg/cm^2.h$) à différentes concentrations de l'huile de noix de SM à différents temps d'immersion (1h, 2h, 4h et 6h).

Tableau III.3: Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile essentielle des noix de fruits de SM à différentes concentrations et avec le temps d'immersions différents dans la solution de H_2SO_4 1N à $T = 20^\circ C$.

C_{inh} (g /l)	$t_{im}= 1$	$t_{im}= 2 h$	$t_{im}= 4h$	$t_{im}=6h$
	h		V ($mg.cm^{-2}.h$)	
0	6,70	4,25	4,50	3,70
0,5	3,61	3,18	3,18	3,62
1	2,77	2,73	2,38	1,92
1,5	2,66	2,02	1,55	1,15
2	2,47	1,39	0,67	0,45
2,5	2,45	1,30	0,65	0,48
3	2,43	1,19	0,63	0,42

Les valeurs de tableau III.3 montrent clairement que la vitesse de corrosion diminue avec la concentration de l'huile dans H_2SO_4 1N, montrant aussi que l'huile possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier. A cet effet, nous pouvons dire que l'huile adsorbe sur la surface de l'acier et empêchant la dissolution de l'acier. On constate aussi que la vitesse de corrosion se stabilise à partir une concentration de 2 g/l de l'huile, prend une valeur d'environ de 2,47 et de 1,29 $mg/cm^2.h$ respectivement pour un temps d'immersion de 1h et 2h et prend aussi une valeur d'ordre de 1,67 et 1,65 $mg/cm^2.h$ respectivement pour un temps d'immersion de 4h et 6h.

L'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile essentielle durant des temps différents d'immersion dans le milieu H_2SO_4 1N est illustrée sur la figure III 11

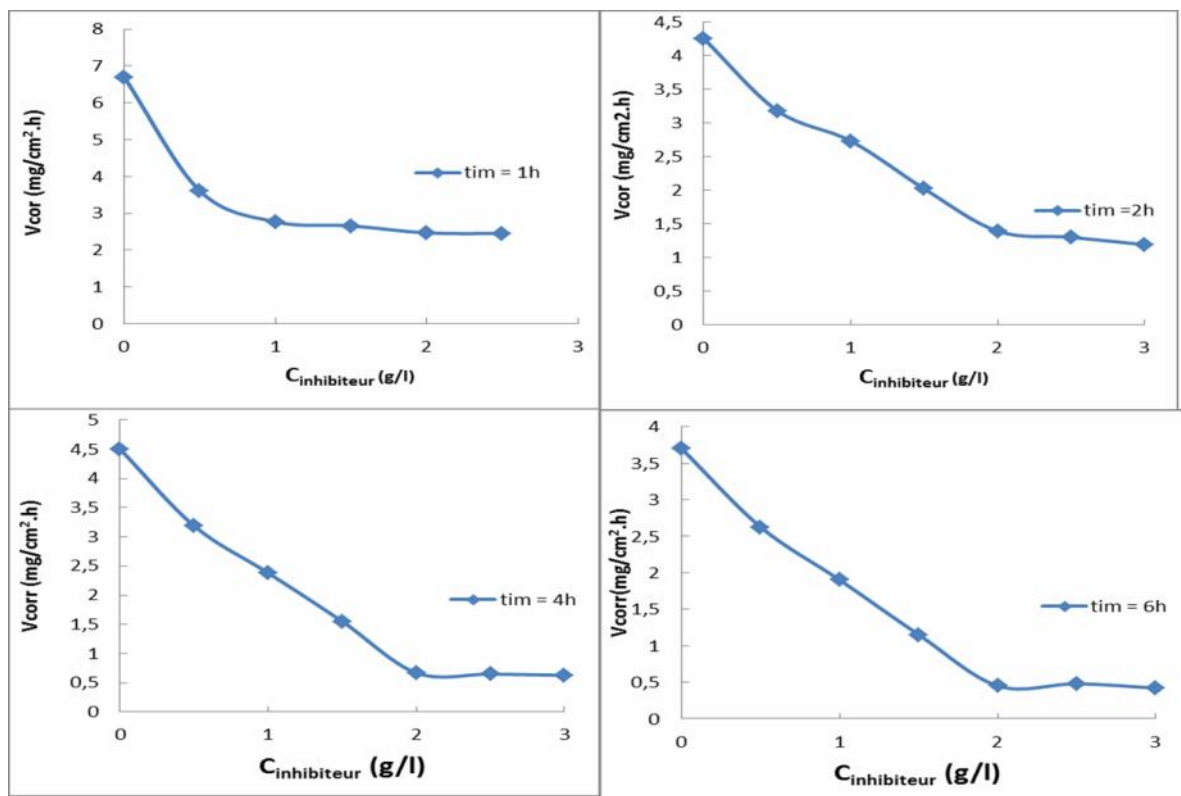


Figure.III.11:Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'HE des noix de fruits de SM en fonction du temps d'immersion (1h, 2h, 4h et 6h) dans H_2SO_4 1N, et à $T=20^{\circ}C$.

La figure III.11 montre la diminution de la vitesse de corrosion dès qu'on ajoute de l'huile essentielle dans le milieu à des faibles concentrations pour des temps d'immersions différents (1h, 2h, 4h et 6h). On observe aussi que la vitesse de corrosion diminue en fonction de la concentration de l'huile. A cet effet, on peut dire qu'une grande quantité de l'huile essentielle adsorbe au premiers temps. La vitesse de corrosion diminue légèrement et se stabilise avec l'augmentation la concentration de l'huile indiquant que l'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier forme une couche barrière et protectrice.

III.3.2. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier

Les valeurs de la variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile durant deux temps différents d'immersion dans H_2SO_4 1N sont regroupées dans le tableau III.4.

$$E (\%) = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \cdot 100 \quad \text{III.2}$$

Tableau III.4 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'HE de SM en fonction du temps d'immersion dans H_2SO_4 1N à 20°C.

C_{inh} (g /l)	$t_{im}= 1$ h	$t_{im}= 2$ h	$t_{im}= 4$ h	$t_{im}= 6$ h
	E (%)			
0,5	46 ,43	52,63	24,77	29,05
1	77,55	68,69	33,77	32,70
1,5	78,44	68,80	51,88	45,94
2	79.98	85,20	85,11	87,84
2,5	80,14	86,35	87,66	87,03
3	80,30	85,09	86,00	88,64

D'après le tableau III.4 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 79,98 % pour une concentration de 2 g/l de l'huile, alors qu'elle était avant de l'ordre de 46,43 % pour une concentration de 0,5 g/l pour $t_{im}= 1$ h. Nous constatons aussi que l'efficacité inhibitrice se stabilise vers une valeur d'environ 87 % pour un temps d'immersion 4 h et 6h après l'ajout de 2 g/l de l'huile, malgré en atteignant une valeur de 3 g/l de l'huile.

On constate aussi que l'efficacité inhibitrice augmente avec le temps d'immersion et est plus remarquable à des temps élevés conduisant à dire que le temps de séjour de l'acier dans la solution favorise l'adsorption de l'huile en grande quantité empêchant la dissolution de l'acier.

La variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile pour des temps d'immersion différents dans H_2SO_4 1N est illustrée sur la figure III.12.

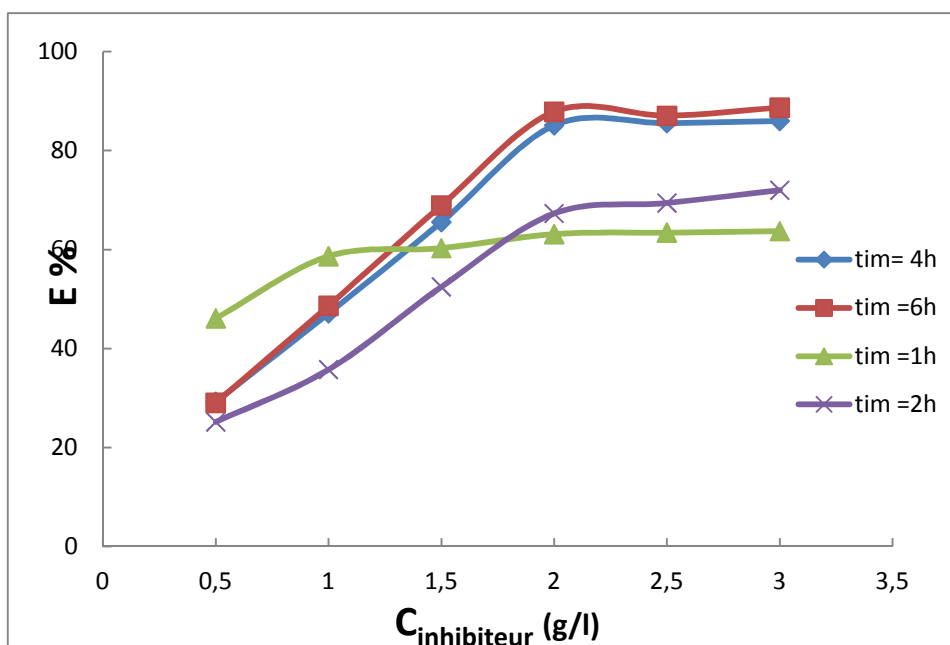


Figure III.12: Évolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'HE des noix des fruits de SM en fonction du temps d'immersion (1h et 2h, 4h et 6h) dans H_2SO_4 1N à $T=20^{\circ}C$

D'après cette figure, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente en fonction de concentrations de l'huile et aussi en fonction du temps d'immersion, cependant, elle est plus grande dès qu'on ajoute une petite quantité de l'huile essentielle des noix de fruits de SM et après elle se stabilise pour une concentration de 2g/l pour les quatre temps d'immersion.

III.3.3. 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 : [10].

$$\theta = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_m} \quad \text{III.3}$$

Sachant que m_m est la perte de masse de l'acier où la concentration d'inhibiteur est maximale.

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

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad \text{III.4}$$

Où C_{inh} est la concentration d'inhibiteur, K est une constante d'adsorption et θ : taux de couverture. Ce dernier est calculé à partir des pertes de masse de l'acier immergés dans la solution, avec en l'absence ou en présence de l'huile essentielle des noix de SM. L'enthalpie libre standard d'adsorption, G_{ads}° est calculée à partir de la constante d'adsorption d'équilibre : [11].

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

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.

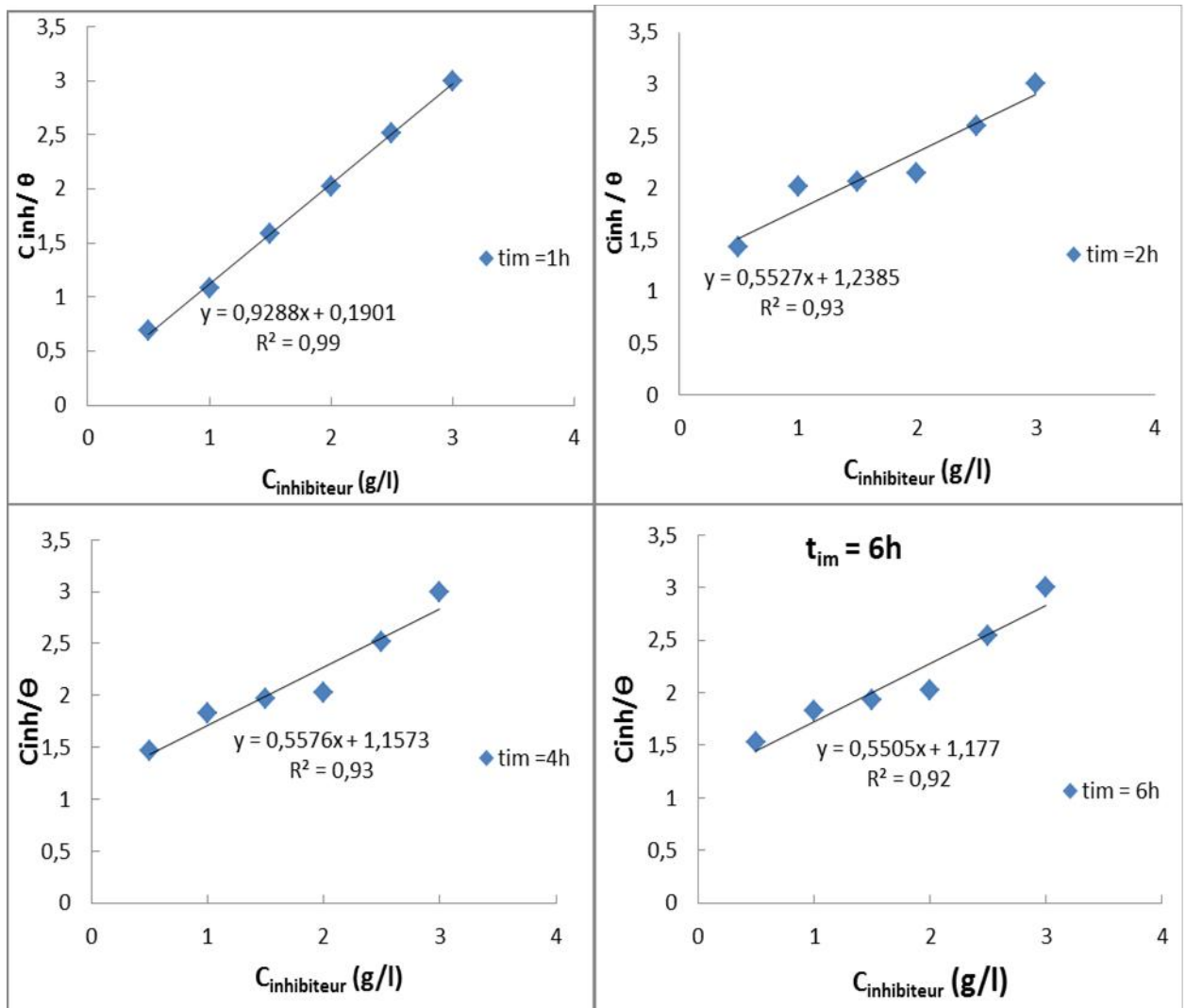


Figure III.13 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (C_{inh}/θ en fonction C_{inh}) de l'huile essentielle des noix de fruits de SM à différents temps d'immersion ($t_{im} = 1\text{h}, 2\text{h}, 4\text{h}$ et 6h) à $T = 20^\circ\text{C}$.

Le tracé C_{inh}/θ en fonction la concentration de l'huile essentielle à des temps d'immersion différents donne une droite linéaire (Figure III.13), montrant aussi que l'adsorption de l'huile essentielle dans la solution de l'acide sulfurique sur les surfaces de l'acier au carbone obéit une isotherme d'adsorption de Langmuir. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une monocouche à la surface métallique, limitant l'accès de

l'électrolyte. L'ordonnée à l'origine de cette droite donne la valeur $1/K$ et à partir de cette valeur, on déduit la valeur de K .

Les valeurs de l'enthalpie libre standard de l'adsorption ($-G^{\circ}_{ads}$) à des temps d'immersion différents dans la solution avec l'huile essentielle sont calculées à partir des valeurs de K et sont regroupées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption (G°_{ads}) de l'huile essentielle (des noix de SM sur la surface de l'acier à différentes concentrations. Temps d'immersion dans H_2SO_4 1N (1h ,2h, 4h et 6h) à 20 °C.

Inhibiteur	t_{im} (h)	K (l/g)	$-G^{\circ}_{ads}$ ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$)
Huile des noix de fruits de SM	1	5,26	13,81
	2	1,80	11,20
	4	0,86	9,41
	6	0,85	9,39

Les valeurs négatives de G°_{ads} trouvées indiquent que le processus d'adsorption de la couche adsorbée sur la surface métallique est spontané.

III.4. Effet de la température

Pour mieux comprendre le comportement d'un matériau dans un milieu agressif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur dans ce milieu, il est indispensable d'étudier l'effet de la température. Pour cela, nous avons fait des études à différentes températures, allant de 293 à 323 K pendant une durée d'immersion bien définie (1h ,2h, 4h est 6h) dans l'acide sulfurique de concentration égale à 1N. Les valeurs de la vitesse d'attaque de notre échantillon en fonction de différentes températures sont représentées dans la figure III. 14.

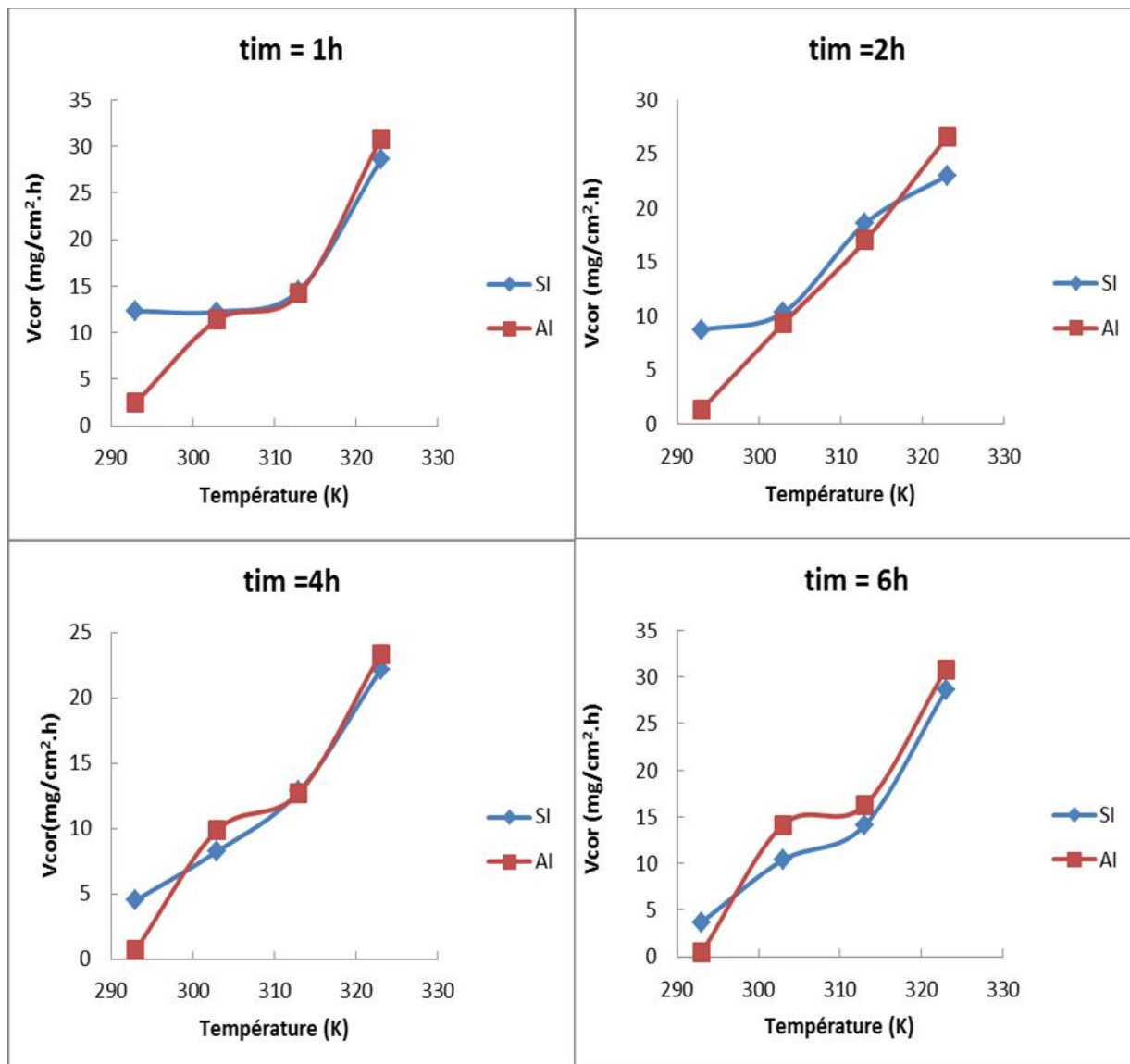


Figure III.14: Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier dans H_2SO_4 1N en absence (SI) et en présence l'HE (AI) des noix de fruits de SM à des temps différents: (t_{im} = 1h, 2h, 4h et 6h).

D'après la figure III.14, nous constatons que l'augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier est en fonction de la température du milieu, malgré la présence une concentration optimale de l'HE (2g/l), indiquant que la couche formée sur la surface de l'acier par l'adsorption de l'huile est détruite de plus en plus avec l'augmentation de la température permettant l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat ce qui conduisant à la dissolution de l'acier.

III.4.1. 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. Elle est basée sur des résultats observés expérimentalement dans un grand nombre de cas (équation III.5)[14].

$$\log(V_{corr}) = \log(K) - \frac{E_a}{2,303 T} \quad \text{III.5}$$

V_{corr} : Vitesse de corrosion ($\text{mg. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) ; T : Température en K

K : une constant

R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

E_a : Energie d'activation d'Arrhenius donnée en J.mol^{-1} .

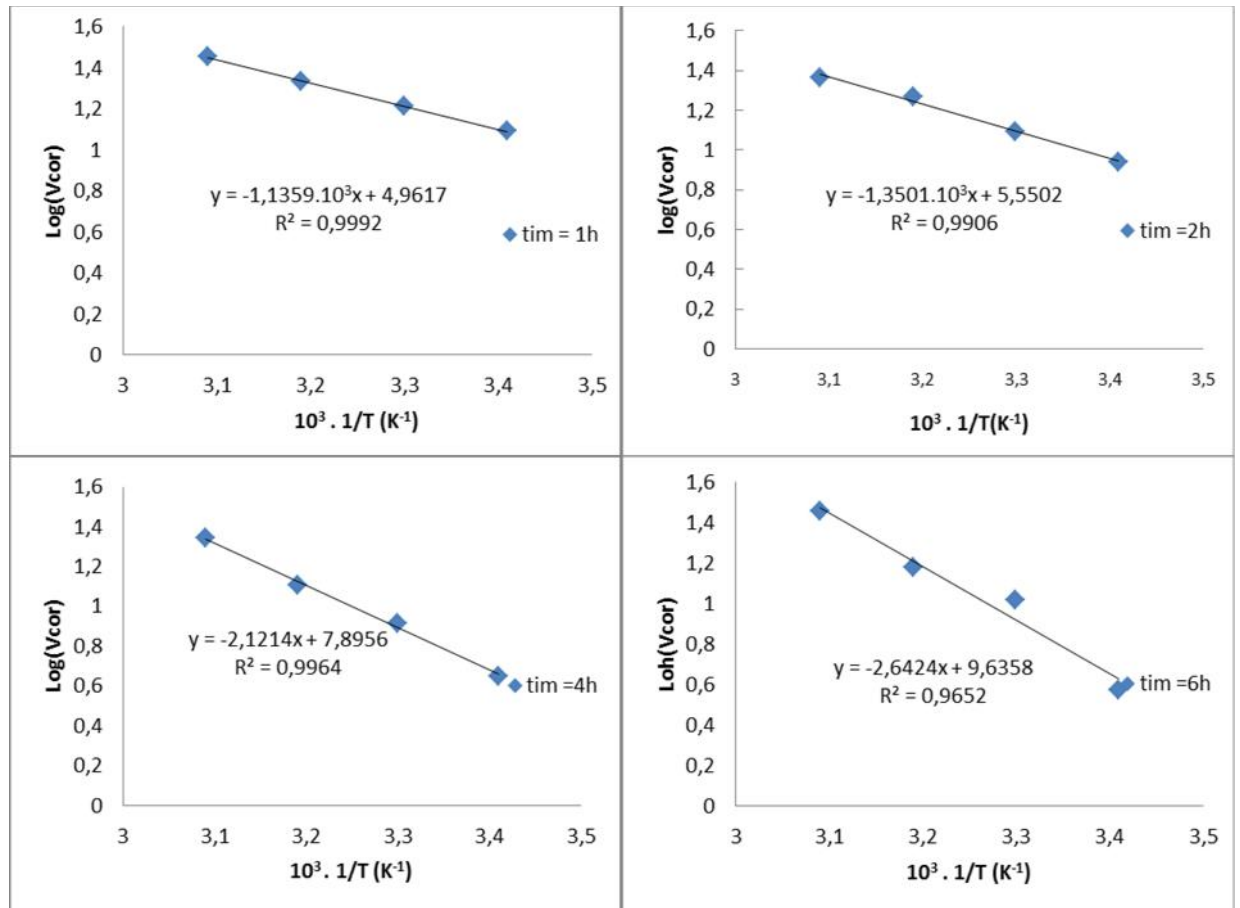


Figure III.15.a: Droites d'Arrhenius de la dissolution de l'acier dans H_2SO_4 1N à différentes températures en absence de l'huile des noix de fruits de SM

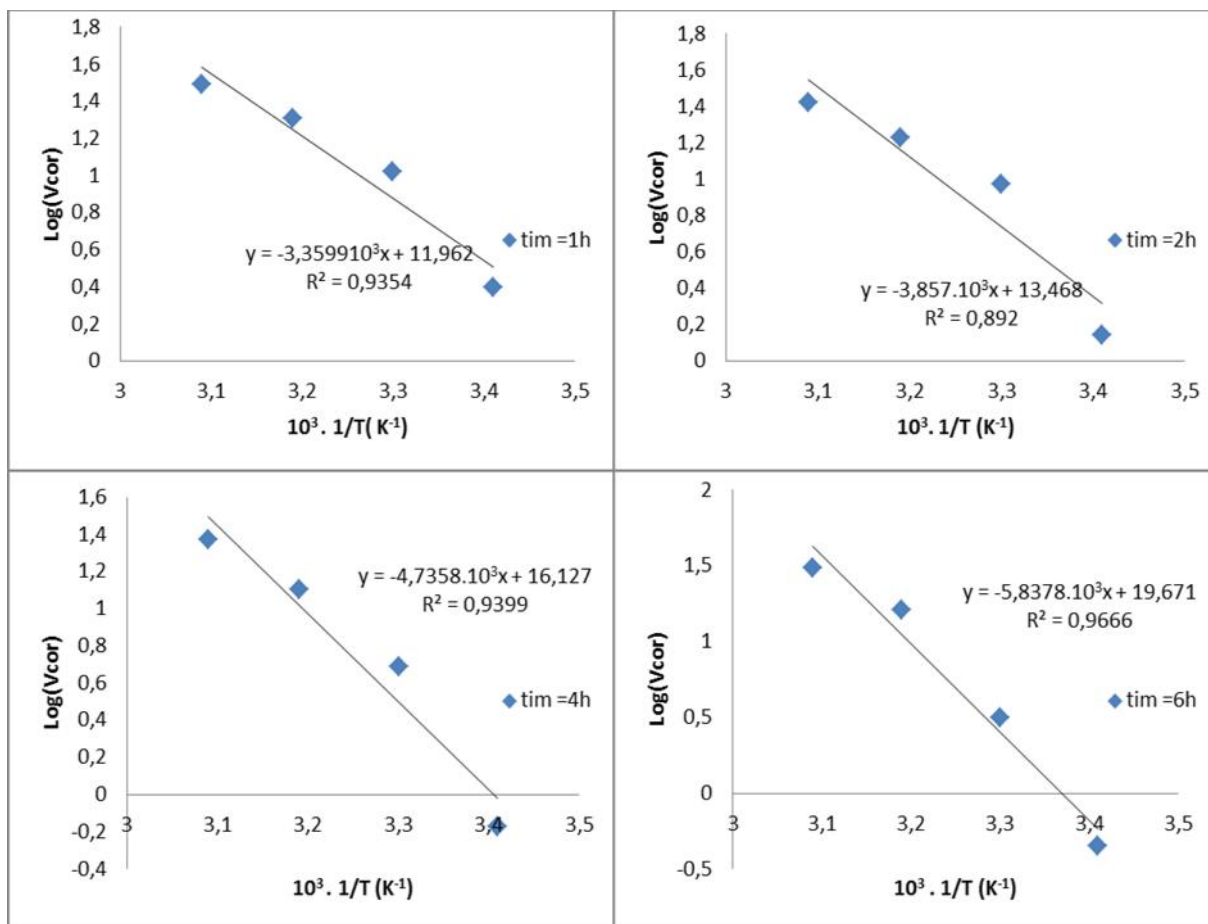


Figure III.15.b: Droites d'Arrhenius de la dissolution de l'acier dans H_2SO_4 1N à différentes températures en présence de l'huile des noix de fruits de SM.

Le tracé $\text{log}(V_{\text{cor}})$ en fonction de l'inverse de la température de la solution de H_2SO_4 1N sans et avec l'ajout de l'huile essentielle de SM (figure III.15.a et b) donne une droite linéaire. La pente de cette droite donne la valeur de $-\frac{E_a}{2,303 R}$.

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_{ai}) ou non (E_a). [15] Il distingue :

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

2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ia} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption). Gomma rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces [16].

Putilova et Coll. Considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température. [17].

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

Les valeurs d'énergies d'activation sont calculées à partir des pentes des droites d'Arrhenius (Figure III.10.a et b). Les valeurs obtenues sont regroupées sur le tableau III.6.

Tableau III.6 : Les valeurs d'énergies d'activation sans (E_{ia}) et avec HE (E_a) pour l'acier à différentes températures du milieu. Et en fonction du temps d'immersion.

	Temps d'immersion (h)	E_a (kJ .mol ⁻¹)
Sans HE des noix de SM	1	21,75
	2	25,85
	4	40,68
	6	50,59

Avec HE des noix de SM	1	64,33
	2	73,85
	4	90,67
	6	111,77

D'après le tableau III.6, nous constatons que les valeurs de l'énergie d'activation obtenues en présence l'HE des noix de fruits de SM est légèrement supérieure en absence de l'huile à des temps d'immersion faible, et devient plus grande lorsque on augmente le temps d'immersion. A cet effet, nous pouvons dire que l'adsorption des ions de l'hydrogène change le processus d'adsorption de physisorption à chimisorption.

Nous avons aussi remarqué que la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'huile augmente en fonction de temps d'immersion et sa valeur est plus grande que 40 kJ/mole, suggérant que l'adsorption peut être attribuée à la chimisorption l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone [11, 12, 16,17].

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

III.3.2. L'enthalpie et l'entropie d'adsorption :

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, e ce selon l'équation suivante [11]

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

Où V_{cor} : la vitesse de la réaction ;

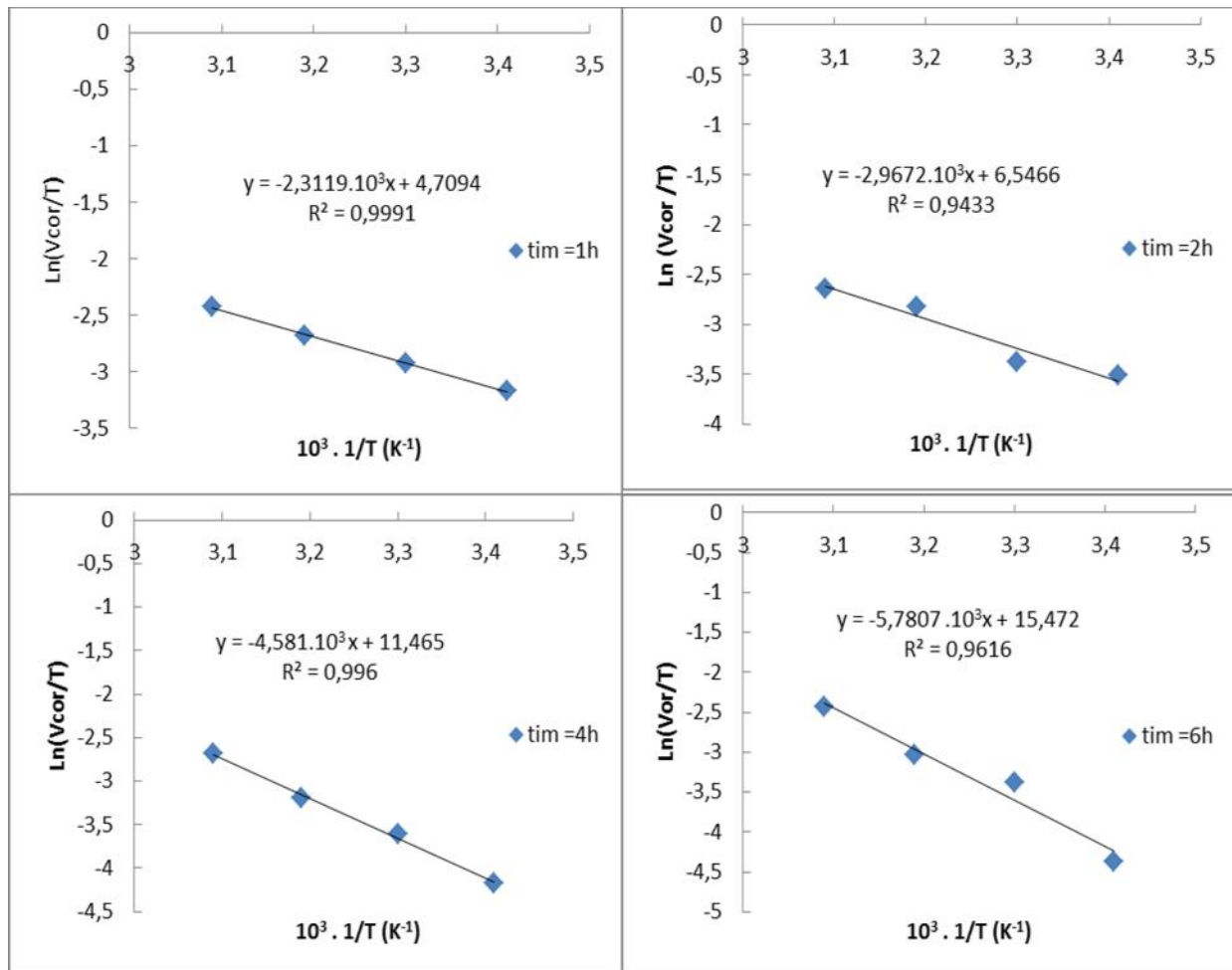
ΔH_{ads} : l'enthalpie d'adsorption ($J.mol^{-1}$);

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 ($6,022 \cdot 10^{23}$ molécule \cdot mole $^{-1}$) et h : constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.sec \cdot mole $^{-1}$).



. **Figure III.16.a:** Variation de $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction de l'inverse de la température en absence de l'huile de noix de fruits de SM.

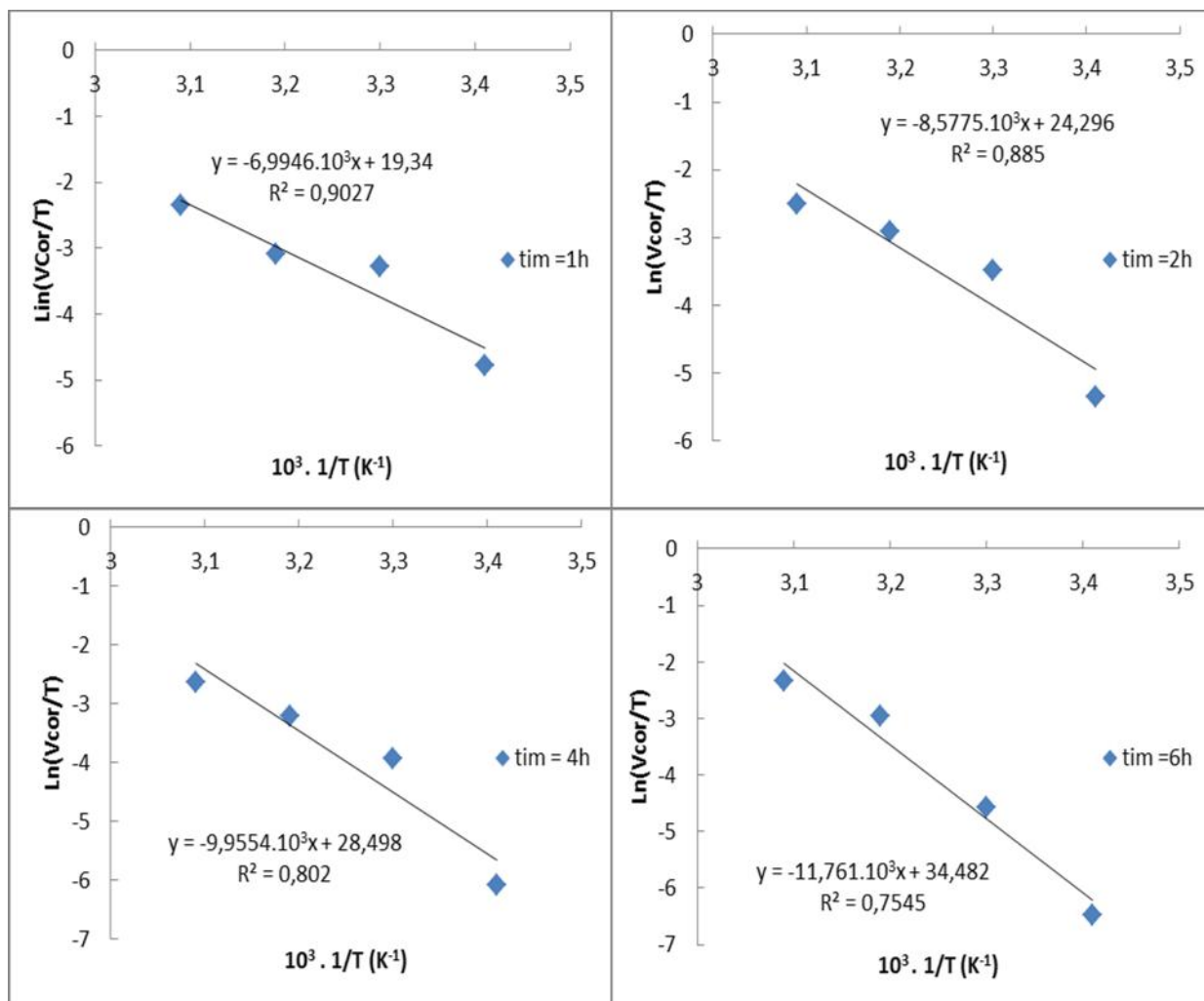


Figure III.16.b: Variation de $\text{Ln}(V_{\text{cor}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température en présence de l'huile de noix de fruits de SM.

Les figures III.16 (a et b) illustrent la variation du $\text{Ln}(V_{\text{cor}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et avec l'ajout de l'huile essentielle des noix de SM (2 g/l). Les droites obtenues ont une pente égale à $-\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R}\right)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\text{Ln}\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_{\text{ads}}}{R}$. Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_{ads} et ΔS_{ads} . Les valeurs des enthalpies ΔH_{ads} et des entropies ΔS_{ads} sont données dans le tableau III.7

Tableau III.7 : Paramètre thermodynamique (H_{ads} et S_{ads}) en absence et en présence l'HE des noix de fruits de SM sur la surface de l'acier à différentes températures.

	Temps (h)	$\frac{H_{ads}}{\Delta H^\circ}$ (KJ.mol ⁻¹)	$\frac{S_{ads}}{\Delta S^\circ}$ (J mole ⁻¹ .k ⁻¹)
Sans HE des noix de fruits de SM	1	19,22	-158,36
	2	24,67	-143,11
	4	38,08	-102,22
	6	48,08	-68,90
Avec HE des noix de fruits de SM	1	58,15	-36,75
	2	71,13	+04,45
	4	82,77	+39,39
	6	97,78	+89,14

Le signe positif de l'enthalpie ΔH_{ads}° reflète la nature de processus endothermique de l'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier.

La valeur élevée et négative de l'entropie ΔS_{ads}° dans un milieu ne contient pas l'huile de SM montre la diminution de désordre lors de l'adsorption des ions d'hydrogènes sur la surface de l'acier donc on suggère que la surface de l'acier se charge positivement.

L'augmentation de valeur ΔS_{ads}° avec le temps d'immersion dans un milieu contient de l'huile SM montre que l'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier est en désordre et plus remarquable lorsque on augmente la durée de séjour.

- [1]: US FDA, guidance for industry evidence- based review system for the scientific evaluation of Health claims- «Archive»- (consulted le 31 mars 2016).
- [2]: -fruits veggies, more Mathers, what are phytochemicals? « Archive» produce for better health foundation (consulted le 30 mars 2016).
- [3]: -micronutrient information center phytochemicals- ,«Archive,» lines Pauling institute, Oregon state university, Corvallis, Oregon, 2014(consulted le 31 mars 2016).
- [4]: M .Badiaga « étude ethnobotanique, phytochimique et l'activité biologique de *nauclea latifolia* Smith, une plante médicinale africaine récolté au mali », université blaise pascal, thèse doctorat (2012).
- [5] : G. Koffi, K. Bengré, Z. Guédé, D. Traoré, A. Laurent, « screening phytochimique de quelques plantes médicinales ivoiriennes utilisées en pays krobou (agboville, cote. D'ivoir », article sciences a nature Vol.6 :1-15(2009).
- [6] : Y .Bekro, J. Bekro, B .Boua, H. Fezan, « étude ethnobotanique et screening phytochimique de *caesalpinia benthiana* herend et zarucchi », article sciences a nature Vol. 4 :217-225, (2007).
- [7] : M .Debray, H .Jacquemin, R .Razafindrambo, travaux et document de l'ors tom. Paris (1971).
- [8] : [http:// WWW. memoireonline.com](http://WWW.memoireonline.com), screening phytochimique.
- [9] : A .Kalla « étude et valorisation des principes actifs de quelques plantes du sud algérien », université Mentouri- Constantine, thèse de doctorat (2012).
- [10] : C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion», Techniques de l'ingénieur, COR1005.2010.
- [11]: W. Machu, Proc. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, Suppl. n°5 (1971) 107.
- [12]: F.M. Donahue, K. Nobe, J. Electrochemist. Soc., 112, 886 (1965).
- [13]: G. Banerjee.
- [14] : buccal et sa pathologie. Moyens et protocoles d'expérimentation. Encyclopédie Médico-chirurgicale 23063D10 : 6p, 1993

[15]: O.Radovico, Proc. 7th the European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ.Ferrara, Italy, p.330 (1990).

[16]: G.K. Gomma, Mat. Chem. Phys., 55, 131 (1998).

[17]:L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, Metallic Corrosion Inhibitors,

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans l'acide sulfurique 1N par les huiles essentielles issues de noix des fruits de la plante de Schinus-Molle.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'huile essentielle de noix des fruits de Schinus Molle s'est articulée autour de deux axes principaux.

Le premier axe : Nous avons effectué un screening phytochimique de noix des fruits de SM afin d'identifier la nature des principaux métabolites secondaires présentes.

Les tests phytochimie nous ont permis d'identifier la présence des composés organiques et aromatiques tels que : les tannins, les quinones libres, les saponines, ces test montrent aussi l'absence des alcaloïdes, flavonoïdes dans les organes étudiée de ces fruits de SM. Cette étude confirme que notre l'huile est riche en matières organiques, permettant d'utiliser dans plusieurs application que industrielle.

Le deuxième axe a été consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur de l'huile de noix des fruits de la plante de Schinus-Molle en milieu H_2SO_4 1N. Nous avons fait une étude : sur l'influence de la concentration de l'huile, sur le temps d'immersion et sur la température du milieu afin d'améliorer les propriétés anticorrosion de l'acier immergé dans un milieu très corrosif (H_2SO_4 1N) .cette étude a été évaluée par la méthode gravimétrique (la perte de masse).

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration de l'inhibiteur montrent que la courbe de la variation de la vitesse de corrosion diminue fortement avec l'augmentation de la concentration de l'huile. Un maximum d'efficacité est obtenu à partir une concentration de 2 g/L, avec un pourcentage de 88% pour un temps d'immersion de 6 h à 20°C.

L'effet du temps d'immersion a été également réalisé. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'élévation du temps d'immersion, et prend une

valeur de 88% après six heures d'immersion, alors qu'elle était de l'ordre 80 % après une heure d'immersion. A cet effet, nous pouvons dire que le temps de séjour de l'acier augmente la possibilité d'adsorption une grande quantité de l'huile sur sa surface formant une couche protectrice ou isolante entre l'électrolyte et l'acier empêchant la dissolution de l'acier.

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. L'enthalpie libre de processus d'adsorption prend une valeur négative illustrant la spontanéité de ce processus.

L'effet de la température du milieu montre que la couche de l'huile ne résistance pas avec l'élévation du temps, conduisant à augmenter la vitesse de dissolution de l'acier.

L'augmentation de la température a permis de mettre en évidence la chimisorption 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 très élevée en présence de l'inhibiteur par rapport en absence de l'inhibiteur et de l'ordre de 111kJ / môle. Cela peut être expliqué que l'huile de noix des fruits de SM s'adsorbe à la surface de l'acier par des liaisons de nature covalentes. Les valeurs positives de l'enthalpie d'activation ΔH_{ads} reflète l'endothermique du processus de dissolution de l'acier et les valeurs élevées et négatives de l'entropie d'activation (ΔS_{ads}) sans l'huile montrant la diminution de désordre lors de l'adsorption des ions d'hydrogènes sur la surface de l'acier. Le changement de signe de l'entropie d'activation (ΔS_{ads}) avec l'huile conduisant à dire que l'adsorption de cette huile est en désordre.

Effet de la concentration de l'huile essentielle de noix des fruits de (SM) :

I : Effet de concentration de l'huile essentielle de noix des fruits de (SM) :

a) Sans inhibiteur :

Sans inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	1	2	4	6
m (mg)	40	50	75	110
S (cm²)	6.39	6.13	6.30	5.97
V_{cor} (mg/cm².h)	12.34	8.72	4.5	3.7

b) avec inhibiteur à différentes concentration de l'huile essentielle :

- C=0.5g/l

Avec inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	1	2	4	6
m (mg)	30	35	50	75
S (cm²)	4.44	4.3	3.68	3.44
V_{cor} (mg/cm².h)	6.61	4.13	4.50	3.70
E ()	46.43	52.63	24.77	29.05

- C=1g/l

Avec inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	1	2	4	6
m (mg)	10	20	40	80
S (cm²)	3.62	3.66	4.43	7.43
V_{cor} (mg/cm².h)	2.77	2.41	2.98	3.49
E ()	77.55	68.69	33.77	32.70

- C=1.5g/l

Avec inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	1	2	4	6
m (mg)	10	20	30	60
S (cm²)	3.75	4.27	3.47	5
V_{cor} (mg/cm².h)	2.66	2.34	2.16	2
E ()	78.44	68.80	51.88	45.94

- C=2g/l

Avec inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	1	2	4	6
m (mg)	10	10	10	40
S (cm²)	3.52	7.24	1.49	4.04
V_{cor} (mg/cm².h)	2.84	0.69	1.67	1.65
E ()	79.98	85.2	85.11	87.84

- C=2.5g/l

Avec inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	1	2	4	6
m (mg)	10	10	10	40
S (cm²)	3.52	4.20	4.54	4.50
V_{cor} (mg/cm².h)	2.84	1.19	0.55	1.48
E ()	80.14	86.35	87.66	87.03

- $C=3\text{g/l}$

Avec inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	1	2	4	6
m (mg)	10	25	10	30
S (cm²)	3.59	8.99	3.42	3.62
V_{cor} (mg/cm².h)	2.78	1.39	0.73	1.38
E ()	80.30	85.09	86.00	88.64

C) Isotherme d'adsorption :

❖ La variation de temps d'immersion dans la solution de H₂SO₄ 1N :

- à T=1h

C_{inh}(g/l)	0.5	1	1.5	2	2.5	3
	0.57	0.96	0.97	0.99	0.99	1
C_{inh}(g/l)'	0.87	1.04	1.54	2.02	2.52	3

- à T=2h

C_{inh}(g/l)	0.5	1	1.5	2	2.5	3
	0.60	0.79	0.80	0.98	1	0.98
C_{inh}(g/l)'	0.83	1.26	1.87	2.04	2.5	3.06

- à T=4h

$C_{inh}(g/l)$	0.5	1	1.5	2	2.5	3
	0.24	0.33	0.51	0.62	0.87	0.83
$C_{inh}(g/l)'$	2.01	2.95	2.98	3.18	2.85	3.58

- à T=6h

$C_{inh}(g/l)$	0.5	1	1.5	2	2.5	3
	0.32	0.39	0.45	0.55	0.6	0.64
$C_{inh}(g/l)'$	2.9	3.02	3.26	3.62	4.18	4.66

❖ La variation de K_{ads} et - G en fonction du temps d'immersion dans H_2SO_4 à 20c°

$T_{im}(h)$	1h	2h	4h	6h
k_{ads}	5.26	1.80	0.86	0.85
- G (kJ/mol)	13.81	11.20	9.41	9.39

D) Effet de la température du milieu :

- à $T=30^{\circ}$

Sans inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	1	2	4	6
m (mg)	70	70	200	350
S (cm²)	5.71	5.8	6.05	5.61
V_{cor} (mg/cm².h)	12.25	10.34	8.26	10.39

avec inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	1	2	4	6
m (mg)	45	70	140	270
S (cm²)	3.95	3.74	4.37	3.18
V_{cor} (mg/cm².h)	11.38	9.35	8	14.15

- à $T=40^{\circ}\text{C}$

Sans inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	1	2	4	6
m (mg)	80	210	290	450
S (cm²)	5.5	5.57	5.63	5.35
V_{cor} (mg/cm².h)	14.54	18.59	12.87	14.07

avec inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	1	2	4	6
m (mg)	55	110	190	330
S (cm²)	3.89	3.40	3.84	3.43
V_{cor} (mg/cm².h)	14.19	17	12.74	16.24

- à $T=50^{\circ}\text{C}$

Sans inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	1	2	4	6
m (mg)	160	130	360	800
S (cm²)	5.6	5.42	4.68	4.99
V_{cor} (mg/cm².h)	28.57	23	22.18	26.72

avec inhibiteur	Temps d'immersion (h)			
	1	2	4	6
m (mg)	80	150	380	400
S (cm²)	2.88	2.86	4.06	2.46
V_{cor} (mg/cm².h)	27.7	26.15	23.39	27

: le taux de recouvrement

K_{ads} : le constant d'adsorption

- **G** : l'énergie libre d'adsorption

T : la température du milieu corrosif

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur de corrosion

Résumé

Le présent travail envisage d'étudier l'action de l'acide sulfurique sur l'acier sans et avec ajout de l'huile essentielle des noix de fruits de Schinus Molle.

Dans la première partie du travail nous avons fait des tests phytochimie de l'extrait de cette plante. Ces tests ont révélé la présence de plusieurs familles chimiques tels que les tannins, les stérols, les saponines.

Dans la deuxième partie nous avons étudié l'évaluation de la corrosion de l'acier avec l'addition de cette huile en milieu H_2SO_4 1N en utilisant la méthode gravimétrique. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de corrosion diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de l'huile et se stabilise à partir d'une valeur de 2g/l. L'efficacité inhibitrice de la corrosion augmente avec le temps d'immersion et atteint une valeur maximale d'environ 88 % pour un $t_{im} = 6h$. L'adsorption de cette huile suite une isothermes d'adsorption de Langmuir, montrant que processus d'adsorption est spontanée et la couche est de mono-moléculaire. L'augmentation de la température du milieu croit la vitesse de la corrosion, accélérant la dissolution de l'acier à travers l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat. Une interaction chimisorption (adsorption chimique) plus remarquable et plus dominante que l'adsorption physique est mise en évidence entre les molécules chargées de l'huile et la surface de l'acier. Les données thermodynamiques (G_{ads} , H_{ads} , S_{ADS}) permettent d'expliquer le phénomène d'adsorption des inhibiteurs à la surface de l'acier. Ces données indiquent la formation d'une couche protectrice et insoluble sur la surface métallique qui contient généralement des composés organique hétérocyclique.

Mots clés : Corrosion, acier, huile essentielle, phytochimie, Schinus Molle.

Abstract

The present work envisages studying the action of sulfuric acid on steel without and with the addition of the essential oil of the fruit nuts of Schinus Molle.

In the first part of the work we made phytochemical tests of the extract of this plant. These tests revealed the presence of several chemical families such as tannins, sterols, saponins.

In the second part we studied the evaluation of the corrosion of steel with the addition of this oil in 1N H_2SO_4 medium using the gravimetric method. The results obtained showed that the corrosion rate decreases according to the " Increase in the concentration of the oil and stabilizes from a value of 2 g / l. The corrosion inhibiting efficiency increases with immersion time and reaches a maximum value of about 88% for a $t_{im} = 6h$. The adsorption of this oil following a adsorption isotherms of Lamanguir, showing that the adsorption process is spontaneous and the layer is monomolecular. Increasing the temperature of the medium increases the rate of corrosion, accelerating the dissolution of the steel through the infiltration of the electrolyte to the substrate. A chemisorption (chemical adsorption) interaction more remarkable and more dominant than the physical adsorption is detected between the charged molecules of the oil and the surface of the steel. The thermodynamic data (G_{ads} , H_{ads} , S_{ADS}) make it possible to explain the phenomenon of adsorption of the inhibitors on the steel surface. These data indicate the formation of a protective and insoluble layer on the metal surface which generally contains heterocyclic organic compounds.

Key words: Corrosion, steel, essential oil, phytochemical, Schinus Molle.

يهدف هذا العمل إلى دراسة العمل من حامض الكبريتيك على الصلب دون ومع إضافة الزيت العطري من المكسرات الفواكه فلفل بيروفي في الجزء الأول من العمل الذي قمنا به اختبارات الكيمياء النباتي من مستخلص من هذا النبات. وكشفت هذه الاختبارات وجود العديد من العائلات الكيميائية مثل الصابونين.

المتوسطة باستخدام طريقة الجاذبية. وأظهرت النتائج أن معدل التآكل يتناقص مع "زيادة تركيز H_2SO_4 1N في الجزء الثاني، قمنا بدراسة تقييم تآكل الصلب مع إضافة هذا الزيت في Lamanguir 2 / . فعالية تثبيط تآكل تزيد مع مرور الوقت عمر وتصل إلى الحد الأقصى لقيمة حوالي 88٪ لتيم = 6 الامتزاز من هذا النفط الأيسوترم، وتبين أن عملية الامتزاز هي عفوية وأن طبقة هي أحادي الجزيء. زيادة درجة حرارة متوسطة يزيد من معدل التآكل، والإسراع في حل الصلب عن طريق اختراق بالكهرباء في الركيزة. تم الكشف عن التفاعل من قبل بالكيمياء (الامتزاز الكيميائي) من رابع وأكثر هيمنة من الامتزاز الفيزيائي بين الجزيئات المشحونة من النفط والسطح غير قابلة D- . وتشير هذه البيانات تشكيل واقية وطبقة (G_{ads} H_{ads} S_{ADS}) . البيانات الحرارية . الذي يحتوي عموما المركبات العضوية الحلقية غير المتجانسة . : التآكل، والصلب، من الضروري النفط، النباتية، فلفل بيروفي

desktop

[ViewState]

Mode=

Vid=

FolderType=Documents

introduction





conclusion



Résumé



Chapitre I



Chapitre III



Chapitre II



Sommaire

The image features the word "Sommaire" in a very large, bold, black, sans-serif font. The text is rendered with a slight 3D effect, as a soft, grey shadow is cast beneath the letters, making them appear to float above the surface. The shadow is positioned directly below the text and follows its curved path.

Liste des figures

Liste des figures

liste des tableaux

Annex