



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

**Khorsi Ikram & Habbaz Bakhta**

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de MASTER**

En Chimie Inorganique & l'Environnement

**Thème**

Valorisation d'une plante médicinale de la région de Tamanrasset *Artémisia Judaica* et l'application de son extrait à l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone dans HCl.

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

Mr. MAKHLOUFIA Mohamed	Président	MCB	<i>Université de Saïda</i>
Mr. OUCI Houari Boumediene	Examineur	MCA	<i>Université de Saïda</i>
Me. BOUDINAR Mohamed	Examineur	MAA	<i>Université de Saïda</i>
Mr. GHALI Noureddine	Encadreur	MCA	<i>Université de Saïda</i>
Mr. BENHLIMA Abdelkader	Co- Encadreur	MCA	<i>Université de Saïda</i>

## **REMERCIEMENTS**

*TOUT D'abord nous remerciant dieu le tout puissant qui nous a permis d'élaborer ce travail ; aussi un grand merci à nos chers parents de leur contributions morale et matériel.*

*Nous tenons aussi à remercier nos chers encadreurs Mr N.GHALI et Mr A.BENHLIMA de nous avoir fait profiter de leurs large connaissance et compétence dans le domaine et de leurs témoignés notre gratitude pour leur patience et soutient à l'élaboration de ce travail.*

*Nous remercions vivement Dr Makhloufia Mohamed enseignant à l'université Dr Tahar Moulay de Saida, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Nous remercions également les membres de jury examinateurs : Dr H. B. OUCI, et Mr M. Boudinar pour avoir accepté de juger notre travail de mémoire.*

*Nous remercions également tous les professeurs de chimie et de Génie des procédés.*

*Nos remerciments vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.*

***Je dédie ce mémoire à :***

*Mes chers parents RACHID et MOKHTARIA, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments, pour leurs patiences illimitée, leurs encouragement contenu, leurs aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grands sacrifices.*

*Mes chers frères : Kamel et Imed, pour leurs grands amours et leurs soutiens qu'ils trouvent ici l'expression de mes hautes gratitudes.*

*Mes chères sœurs : Radia et Bouchra, que j'aime très fort et je leurs souhaitant tout le succès...tout le bonheur.*

*A ma très chère binôme : Ikram que j'adore.*

*A mes tantes et mes oncles.*

*A mes cousins et cousines.*

*A mes amis et mes camarades.*

*A tout la famille HABBAZ et AISSAT.*

*Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, ou du secondaire.*

***Je dédie ce modeste travail***

*A la mémoire de mon cher père*

*A ma très chère maman source de mes joies et secret de ma force, tu seras toujours le modèle Merci pour tes sacrifices et ta patience. C'est à toi que je dois cette réussite*

*A mon frère Mohamed.*

*A ma sœur et chère binôme : Habbaz Bakhta*

*A toute ma famille khorsi et Bouhafis*

*A tous mes collègues et amis*

*À tous ceux qui m'aiment*

# Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Résumé	

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

## **Chapitre I : corrosion et protection des métaux.**

I. Introduction.....	03
I.1 Définition .....	04
I.2. Différents types de corrosion .....	05
I.2.1. Corrosion chimique.....	05
I.2.2. Corrosion bactérienne .....	05
I.2.3. Corrosion électrochimique.....	05
I.3. Différentes formes de la corrosion .....	06
• Uniforme.....	06
• Galvanique (ou bimétallisme) .....	06
• Localisée.....	06
• Par piqûres.....	06
I.3.1. Corrosion caverneuse .....	07
• Inter granulaire.....	07
I.3.2. Corrosion sous contrainte.....	07
1.4. Les facteurs de la corrosion .....	08

1.4.1. Effet de la température .....	08
I.4.2. Effet de l'acidité .....	09
I.4.3. Salinité .....	09
I.5. Corrosion du fer.....	09
I.5.1. Corrosion du fer en milieu aqueux.....	09
I.5.2. Corrosion dans des milieux acides.....	10
I.5.2.1. En milieu aéré acide.....	10
I.5.2.2. En milieu non aéré acide.....	10
I.6. Diagramme de Pourbaix du fer.....	11
I.7. Méthodes d'évaluation de la corrosion.....	14
I.8. Inhibiteurs de corrosion .....	14
I.8.1. Définition .....	14
I.8.2. Propriétés des inhibiteurs .....	15
I.8.3. Utilisation .....	15
I.8.4. Classes d'inhibiteurs .....	15
I.8.4.1. Par domaine d'application .....	16
▪ Inhibiteurs organiques .....	17
▪ Inhibiteurs minéraux .....	17
I.8.4.2. Par réaction partielle .....	17
▪ Inhibiteurs anodiques .....	18
▪ Inhibiteurs cathodiques .....	18
▪ Inhibiteurs mixtes .....	18
I.8.4.3. Par mécanisme réactionnel .....	19
I.9. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides .....	20
I.9. Conclusion.....	21
Références bibliographique.....	22

## **Chapitre II :Etude bibliographique de la plante d'Artemisia judaicca.**

II.1. Introduction .....	25
II .2.Définition .....	25

II.2.1.Définition des principes actifs .....	25
II.3.Caractéristiques du site: l'AHAGGAR .....	26
II.3.1.Superficie du site.....	26
II.3.2.Données géographiques.....	27
II.3.3.Géologie du site.....	27
II.3.4 .Climat.....	27
II.3.5.Température de l'air et vent.....	27
II.4. Etude bibliographique sur la plante d'Artemisia Judaïcca .....	28
II.4.1.Famille des Asteraceae.....	28
II.4.1.1. Artemisia judaïca .....	30
▪ Utilisation traditionnelle.....	32
▪ Utilisation actuelle.....	32
▪ Autres utilisations.....	32
▪ Travaux antérieurs.....	33
▪ Travaux biologiques.....	34
II.4.1.2.Artemisia campestris .....	34
▪ Répartition géographique.....	36
▪ Utilisation traditionnelle.....	36
II.4.1.3 Artemisia herba alba.....	37
▪ Répartition géographique .....	38
▪ Utilisation.....	38
II.5.huiles essentielles .....	39
II.5.1.Définition.....	39
II.5.2. Répartition des huiles essentielles dans la plante .....	39
II.5.3.Caractères physico-chimiques des huiles essentielles .....	39
II.5.4.Contrôle de qualité .....	40
II.5.5. Procédés d'extraction des huiles essentielles .....	40
II.5.6.Hydrodistillation ou distillation à l'eau .....	41
II.5.7.Les méthodes d'analyse des huiles essentielles .....	42
II.5.7.1Chromatographie sur couche mince (CCM) .....	42
II.5.7.2.Chromatographie en phase gazeuse (CPG) .....	42

II.5.7.3.Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GPC/SM) .....	42
II.6.Toxicité des huiles essentielles .....	43
II.6.1.Toxicité par voie orale.....	43
II.6.2.Toxicité dermique.....	43
II.6.3.Cytotoxicité.....	44
II.6.4.Neurotoxicité.....	44
II.7. Etude comparative sur l'utilisation des extraits des plantes comme inhibiteurs .....	44
II.8.Conclusion.....	47
Références bibliographiques.....	48

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

Introduction.....	52
III.1. Matériel et méthodes .....	52
III.1.1. Matériel végétale .....	52
III.1.2. Extraction des huiles essentielles .....	53
III.1.3 Détermination du rendement en huile essentielle .....	54
III.1.4. Matériau utilise .....	55
III.1.5. Préparation des solutions .....	55
III.1.6.Mode de préparation de l'extrait.....	55
III.1.6.1. Macération.....	56
III.2.Synthèses de la phytochimie qualitative.....	57
III.2.1. Tanins.....	57
III.2.2 Saponosides.....	58
III.2.3. Flavonoïdes.....	59
III.2.4 Alcaloïdes.....	60
III.2.5.Stérol et terpènes .....	61
III.3. Application de l'huile essentielle de plante de l'Artemisia Judaicca comme un inhibiteur de corrosion .....	63
III.3.1. Mesure de Perte de masse.....	63
III.3.2.Dispositif expérimental de corrosion.....	63



III.3.3.Résultats expérimentaux .....	64
III.3.3.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier.....	64
III.3.3.2.Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier.....	66
III.3.3.3. Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	67
II.3.4.Effet de la température du milieu sur la couche adsorbée .....	70
III.3.5.1. Loi d'Arrhenius.....	72
III.3.6.1. L'enthalpie et l'entropie d'adsorption .....	75
Références bibliographiques.....	79
Conclusion générale.....	80

## Liste de Figure

---

<b>Figure I.1</b> : schémas du phénomène de corrosion.....	05
<b>Figure I.2</b> : Diagramme de Pourbaix du fer.....	15
<b>Figure I.3</b> : Classement des inhibiteurs de corrosion .....	16
<b>Figure I.4</b> : Formation des couches barrières en milieu acide.....	19
<b>Figure II.1</b> : Position géographique du Sahara algérien.....	26
<b>Figure II.2</b> : Organisation florale des Asteraceae (A: coupe longitudinale d'un capitule, B: coupe longitudinale d'une fleur en tubulée, C: androcée synanthéré isolé), D: fleur ligulée selon Ozenda.....	28
<b>Figure II. 3</b> : Akènes des Asteraceae avec aigrette de soies appelée Pappus.....	29
<b>Figure II.4</b> : Plante de l' <i>Artémisia Judaicca</i> .....	31
<b>Figure II.5</b> : <i>Artemisiacampestris</i> du Hoggar.....	35
<b>Figure II.6</b> : Fragment de rameau d' <i>Artemisiacampestris</i> portant quelques feuilles et un capitule très grossi, Ozenda.....	35
<b>Figure II.7</b> : Répartition géographique d' <i>Artemisia campestris</i> subsp. <i>Glutinosa</i> (Source: CJB & SANBI, 2012).....	36
<b>Figure II.8</b> : <i>Artemisia herba alba</i> Assodu Hoggar.....	38
<b>Figure II.9</b> : Montage de l'hydro-distillation.....	41
<b>Figure.III.1</b> : Plante <i>Artémisia judaica</i> (AJ).....	52
<b>Figure.III.2</b> . Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles de <i>Artemisia Judaica</i> par la méthode de l'hydro-distillation.....	53
<b>Figure III.3</b> : Ampoule à décanter contient le produit récupéré.....	54
<b>Figure III.4</b> : l'huile essentielle extraite d' <i>Artemisia judaica</i> .....	54
<b>Figure III.5</b> : méthode de macération.....	56
<b>Figure III.6</b> : la plante en poudre .....	57
<b>Figure III.7</b> : Mise en évidence des tannins.....	58
<b>Figure III.8</b> : Mise en évidence des saponines. ....	59
<b>Figure III.9</b> : Mise en évidence des flavonoïdes.....	60

## Liste de Figure

---

<b>Figure.III.10:</b> Mise en évidence des alcaloïdes .....	61
<b>Figure III.11 :</b> Mise en évidence des stérols et terpènes.....	62
<b>Figure III.12:</b> Dispositif expérimental de corrosion.....	63
<b>Figure III.13:</b> Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes.....	65
<b>Figure III.14:</b> Évolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'HE de l'Artemisia Judaica en fonction du temps d'immersion (1h et 2h, 4h et 6h) dans HCl 1M à T=25°C.....	67
<b>Figure III.15:</b> Évolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'HE de l'Artemisia Judaica en fonction du temps d'immersion (1h et 2h, 4h et 6h) dans HCl 1M à T=25°C.....	69
<b>Figure III.16:</b> Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence l'HE de l'Artemisia à différents temps d'immersion ( $t_{im} = 1h, 2h, 4h$ et $6h$ ).....	71
<b>Figure III.17.a :</b> Droites d'Arrhenius de la dissolution du l'acier dans HCl1M à différentes températures en absence de l'huile essentielle de l'Artemisia Judaica à différents temps d'immersion.....	72
<b>Figure III.17.b :</b> Droites d'Arrhenius de la dissolution du l'acier dans HCl1M à différentes températures en présence de l'huile essentielle de l'Artemisia Judaica à différents temps d'immersion.....	73
<b>Figure III.18.a :</b> Variation de $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction de l'inverse de la température en absence de l'huile essentielle à différents temps d'immersion ( $t_{im}=1h, 2h, 4h$ et $6h$ ).....	76
<b>Figure III.18.b:</b> Variation de $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction de l'inverse de la température en présence de l'huile essentielle à différents temps d'immersion ( $t_{im}=1h, 2h, 4h$ et $6h$ ).....	77

## Liste de Tableaux

---

<b>Tableau I.1</b> : Les principaux facteurs de corrosion. ....	08
<b>Tableau II.1</b> : Classification du genre <i>Artemisia</i> selon Cronquist 1981 et l'APG III2009 . ....	30
<b>Tableau III.1</b> : Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique).....	55
<b>Tableau III.2</b> : Criblage photochimiques de l'extrait de la plante <i>Artemisia judaica</i> .....	61
<b>Tableau III.3</b> : Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile essentielle de l' <i>Artemisia Judaica</i> à différentes concentrations et en fonction du temps d'immersions dans la solution de HCl 1M à T = 25°C.....	64
<b>Tableau III.4</b> : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'HE de l' <i>Artemisia Judaica</i> en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M à T= 25°C.....	66
<b>Tableau III.5</b> : Paramètres thermodynamique de l'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) de l'huile essentielle de l' <i>Artemisia Judaica</i> sur la surface de l'acier à différentes concentrations. Temps d'immersion dans HCl 1M (1h ,2h, 4h et 6h) à 25 °C.....	70
<b>Tableau III.6</b> : Les valeurs d'énergies d'activation sans ( $E_a$ ) et avec HE ( $E_{ia}$ ) pour l'acier à différentes températures du milieu et en fonction du temps d'immersion.....	74
<b>Tableau III.7</b> : Paramètre thermodynamique ( $\Delta H_{ads}$ et $\Delta S_{ads}$ ) en absence et en présence l'HE de l' <i>Artemisia Judaica</i> sur la surface de l'acier à différentes températures.....	78

## *Liste des abréviations*

---

Abs : Absorbance.

UV : Ultra Violet

% : Pourcentage

FeCl<sub>3</sub> : Chlorure ferrique

g : gramme

cm : centimètre

ml : Millilitre

h : Heure

°C : Degré Celsius

C<sub>inh</sub> : concentration d'inhibiteur

HgCl<sub>2</sub> : chlorure de mercure

NH<sub>4</sub>OH : hydroxyde d'ammonium

HCl : Acide Chlorhydrique

ΔH°<sub>ads</sub>: l'enthalpie d'adsorption

ΔS°<sub>ads</sub> : l'entropie d'adsorption

E<sub>a</sub> : l'énergie d'activation

V<sub>cor</sub> : vitesse de corrosion

HE : huile essentielle

min : minute

**Introduction générale :**

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 effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit Nationale Brut). Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'association de métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'utiliser des inhibiteurs contenant des composés toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anti- corrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection. Un inhibiteur 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 (couples métal/milieu corrosif) 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....) « écologiques », aisément disponibles et renouvelables. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques, car écologiquement inacceptables. Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'applications étant le décapage ou le nettoyage et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément réparti, rouille, dépôts bactériens, etc....). L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques.

L'inhibiteur testé dans notre étude, est à base d'un l'huile essentielle de la plante de l'Atimisia Judaicca. Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion des métaux et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide.

Nous présentons dans le second chapitre quelques définitions sur les huiles essentielles, nous citons quelques méthodes d'extractions et ensuite nous donnons la composition chimique des molécules pouvant existés dans les huiles essentielles en générale.

Le troisième chapitre comporte deux parties essentielles. Dans la première partie, consiste à réaliser un criblage des principales familles chimiques présentes dans l'huile d'Artimisia Judaicca, afin de confirmer la présence de ces composés. La deuxième partie est consacrée à l'optimisation de la concentration ajout de l'huile essentielle de l'Atimisia Judaicca dans HCl 1M à différents temps d'immersion et l'effet de la température du milieu (25 ; 30, 40 et 50 °C) pour une concentration optimale de huile de l'Atimisia Judaicca.

## **I. Introduction :**

La corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement. C'est un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement. La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [1], par exemple dans le cas des procédés industriels les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs. Ces acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, détartrage acide, et aussi dans les procédés pétrochimiques [2-3], etc.... L'acide chlorhydrique est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques. Il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, utilisation des solutions antirouille ou des inhibiteurs de corrosion. L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue.

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement. Un inhibiteur peut fonctionner par adsorption sur la surface métallique entraînant ainsi la réduction de la vitesse corrosion par: (a) - une augmentation de la cinétique de la réaction anodique et / ou cathodique, (b) - une baisse de la vitesse de diffusion des réactifs à la surface des métaux, (c) - Une diminution de la résistance électrique de la surface métallique, ce qui permet de définir le type de l'inhibiteur utilisé (anodique, cathodique ou mixte). La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres



humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps [4]. Par conséquent, en raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Ils sont utilisés pour la protection de métaux dans l'environnement acide, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement [5]. Le but de cette revue est, d'une part citer à partir des travaux publiés dans la littérature au cours de ces dix dernières années, les différents inhibiteurs extraits de plantes naturelles que se soit des huiles ou tannins végétaux, qui ont permis aux chercheurs d'atteindre des valeurs d'efficacité inhibitrices élevées (jusqu'à 99%) pour différents types de métaux utilisés dans l'industrie en contact avec l'acide chlorhydrique, et d'autre part mentionner les différentes techniques utilisés pour l'évaluation de la corrosion et les techniques d'identification des molécules responsables de l'inhibition a fin d'expliquer leurs mécanismes de protection mis en jeu ,en tenant compte de leur nature huiles ou extraits.

### **I.1 Définition :**

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont places au cours de leur emploi. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [6]. 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.

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 [7]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage ; pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, corrosion électrochimique ou corrosion bactérienne.

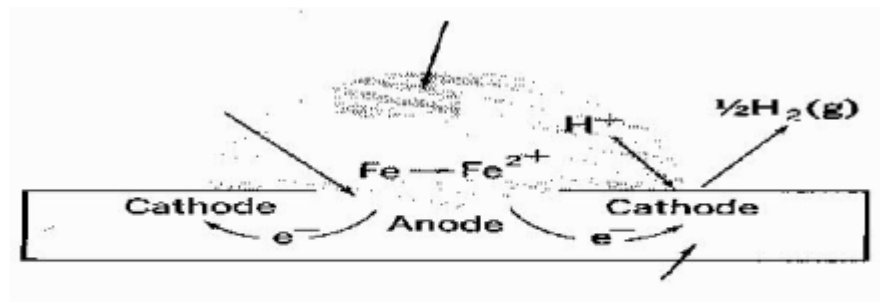


Figure I.1 : schémas du phénomène de corrosion

## I.2. Différents types de corrosion :

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

### I.2.1. Corrosion chimique:

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal), et une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique. L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl<sub>4</sub>) peut être considérée comme une corrosion chimique. Donc on

peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides[8] .

### **I.2.2. Corrosion bactérienne :**

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure. La pollution locale du milieu corrosif en  $H_2S$  et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries [9]. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [8].

### **I.2.3. Corrosion électrochimique**

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). Elle nécessite la présence d'un réducteur ;  $H_2O$ ,  $H_2$  ... .Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire. Dans la corrosion électrochimique la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables. Elles se produisent simultanément. La corrosion électrochimique peut être : 1. Corrosion uniforme ; 2. Corrosion localisée ; 3. Corrosion par piqûres ; 4. Corrosion par cavernes ; 5. Corrosion intergranulaire ; 6. Corrosion sous contrainte ; 7. Corrosion par fatigue ; 8. Corrosion sélective ; 9. Corrosion atmosphérique[8].

### **I.3. Différentes formes de la corrosion :**

La corrosion peut être sèche (dans l'air) ou humide (dans l'eau).

- **Uniforme** : C'est la forme de corrosion la plus classique. La surface entière du métal sert à l'oxydation et à la réduction, sans distinction de sites anodiques et cathodiques. Un seul métal intervient.

- **Galvanique (ou bimétallisme)** : Comme son nom l'indique, deux métaux Interviennent : il faut qu'ils soient reliés électriquement (en contact, dans une solution aqueuse conductrice, etc.). Un des métaux sera oxydé (sites anodiques) tandis que l'autre Sera réduit (sites cathodiques). C'est le premier (le moins noble des deux) qui sera donc "Corrodé" : il disparaît progressivement sous sa forme oxydée.

- **Localisée** :

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis-à-vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétérophase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou la température).

- **Par piqûres** : localisée ponctuellement, elle peut progresser en profondeur. Elle se manifeste essentiellement en présence d'ions chlorure. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion.

### **I.3.1. Corrosion caverneuse :**

Le processus de la corrosion caverneuse est proche de celui par pique. Il est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des trous, sous des dépôts et dans des joints ou crevasses. Cette solution s'appauvrit en oxygène et s'acidifie [7].

- **Inter granulaire** : Cette corrosion est due aux hétérogénéités (présence d'impuretés, ou appauvrissement/enrichissement local de l'un des constituants) du métal au niveau des joints de grains dans la structure cristalline.

### **I.3.2. Corrosion sous contrainte:**

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un corrosif [10] .

#### 1.4. Les facteurs de la corrosion :

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

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

**Tableau I.1 :** Les principaux facteurs 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 [11,12].

##### 1.4.1. Effet de la température :

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [13].

### **I.4.2. Effet de l'acidité :**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifié les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [14].

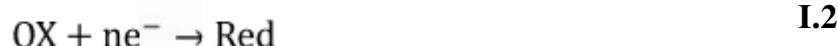
### **I.4.3. Salinité :**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [13].

## **I.5. Corrosion du fer**

### **I.5.1. Corrosion du fer en milieu aqueux**

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique : elle se manifeste lorsque le métal et l'électrolyte en présence. Elle résulte de courants locaux dus à l'existence de piles locales, la réaction cathodique et anodique étant localisées en deux zones distinctes selon les deux réactions suivantes[15] :



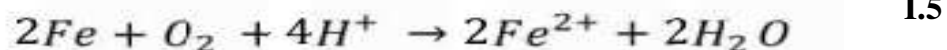
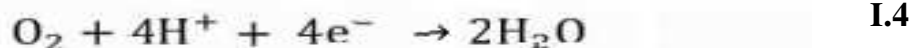
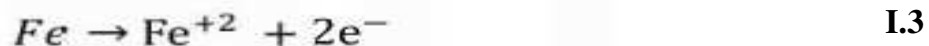
En solution aqueuse, un équilibre électrochimique peut mettre en jeu des protons  $H^+$ . Le potentiel électrochimique d'un tel système va donc dépendre de la concentration en  $H^+$ , c'est à dire du pH. On représente cette dépendance à travers des diagrammes E-pH ou diagrammes de Pourbaix [16].

### I.5.2. Corrosion dans des milieux acides

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré. Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle pré-existante [17]. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

#### I.5.2.1. En milieu aéré acide

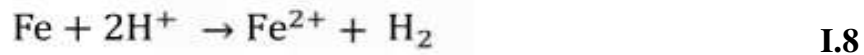
Le couple intervenant est le couple  $O_2/H_2O$ .



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

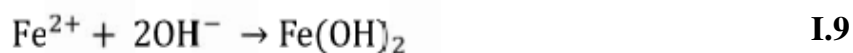
#### I.5.2.2. En milieu non aéré acide

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



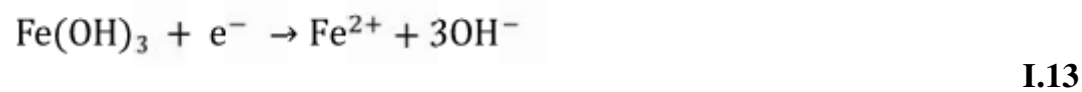
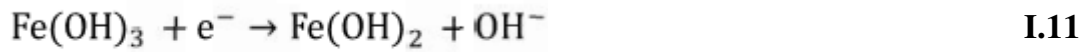
### I.6. Diagramme de Pourbaix du fer

Sur un diagramme d'E-PH, On regroupe, Sous forme graphique. Un ensemble d'informations relatives aux équilibres qui peuvent se manifester entre différentes espèces chimiques comportant un même élément à différentes espèces d'oxydations. Ces espèces ne peuvent être formées les unes des autres que par des réactions acido-basique ou des réactions d'oxydoréductions. On fait apparaître graphiquement les conditions (potentiel et PH) de stabilité des espèces considérées. Ces diagramme de potentiel et PH appelés diagrammes de pourbaix permettent de localiser des zones de corrosion. D'immunité et de passivité d'un métal en fonction du pH du milieu et du potentiel pris par un métal ou imposé. Pour étudier la corrosion du fer. Il est intéressant de considérer son diagramme de Pourbaix a inventorié toutes les réactions chimiques et électrochimiques pouvant se produire entre un métal et l'eau. Et a définies domaines de stabilité des espèces chimiques en fonction du potentiel de l'électrode et le pH en étudiant un tel diagramme. Il est nécessaire de prendre en compte d'autres types des réactions qui dépendent du pH[18]. Par exemple :





Les réactions qui dépendent du potentiel, par exemple :



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

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

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

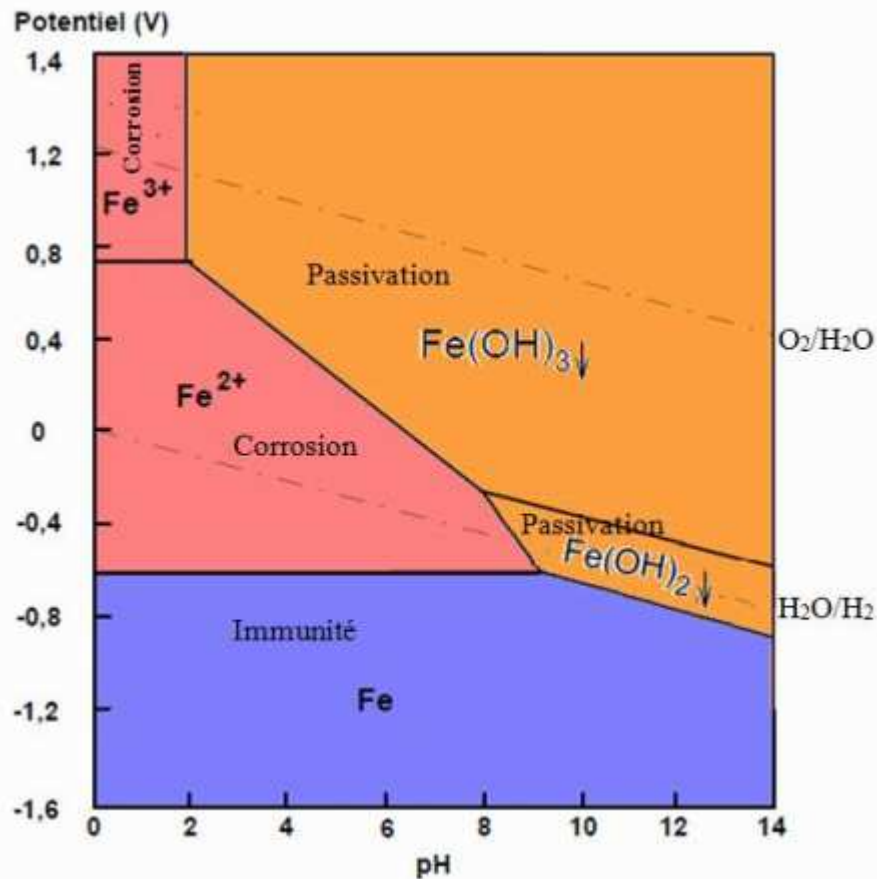


Figure I.2 : Diagramme de Pourbaix du fer

Le diagramme Pourbaix du fer montre clairement les trois zones différentes. Un produit soluble se forme dans certaines conditions d'activités et en milieu acide. Ce sont des domaines de corrosion. Entre ces domaines, un film insoluble se forme. Il a une grande importance car il peut empêcher la corrosion, on appelle ce domaine le domaine de passivation. Le troisième correspond à la phase thermodynamiquement stable du métal où aucune corrosion ne peut apparaître. Ces trois domaines sont décrits généralement comme les domaines de corrosion, passivation, immunité.

### **I.7. Méthodes d'évaluation de la corrosion :**

Les méthodes d'évaluations de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu HCl sont les suivantes :

- ✓ La gravimétrie (ou la perte de masse).
- ✓ Les techniques de polarisation potentiodynamique.
- ✓ La spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ces techniques sont complétées par d'autres qui consistent à analyser et identifier les huiles et extraits de plantes utilisés comme inhibiteur de corrosion tel que la GC-MS, HPLC et IR-TF. L'État de surface des métaux est analysé dans la plupart des travaux étudiés par des techniques telles que : la spectroscopie des photoélectrons (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB) et le Raman.

### **I.8. Inhibiteurs de corrosion :**

#### **I.8.1. Définition :**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif " [19].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration " [20].

### **I.8.2. Propriétés des inhibiteurs :**

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;

- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;

- être stable aux températures d'utilisation ;

- être efficace à faible concentration ;

- être compatible avec les normes de non-toxicité ;

- Être peu onéreux [21].

### **I.8.3. Utilisation :**

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;

✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;

✓ Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [22].

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

### **I.8.4. Classes d'inhibiteurs :**

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des

produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [23, 24, 25,26]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

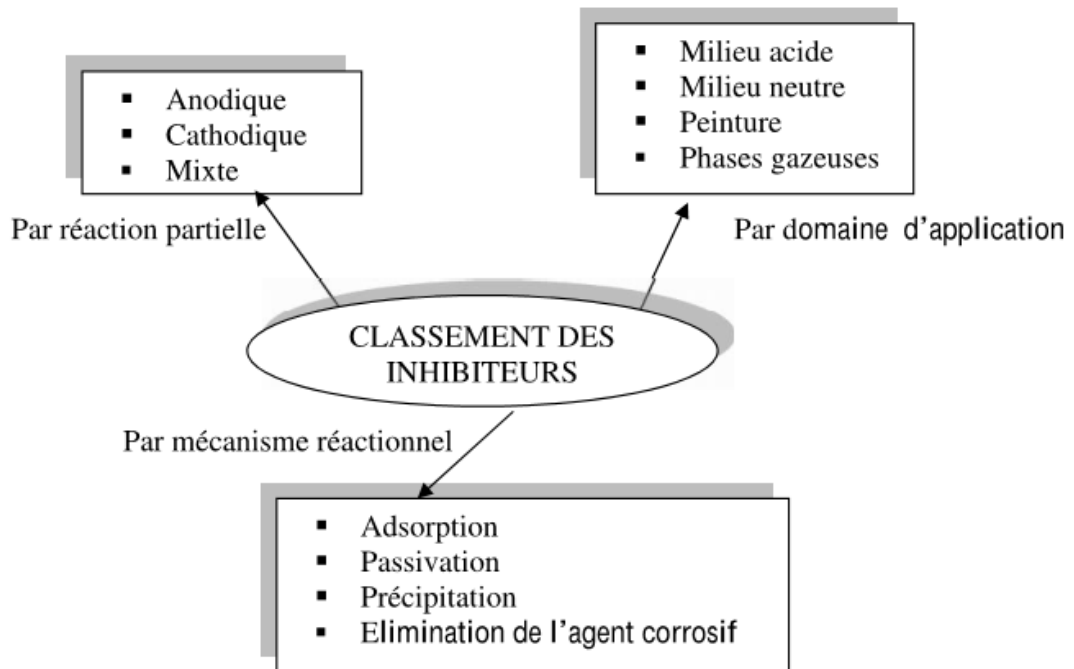


Figure I.3. Classement des inhibiteurs de corrosion.

#### I.8.4.1. Par domaine d'application :

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu

organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [24]. Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

▪ **Inhibiteurs organiques :**

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. 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 (-NH<sub>2</sub>), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), sulfonate (-SO<sub>3</sub>H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

▪ **Inhibiteurs minéraux :**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les et Zn. Les inhibiteurs cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca<sup>2+</sup> minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [21, 24,25].

**I.8.4.2. Par réaction partielle :**

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de

corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de + la réduction du proton H en milieu acide), [27].

- **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.

- **Inhibiteurs cathodiques :**

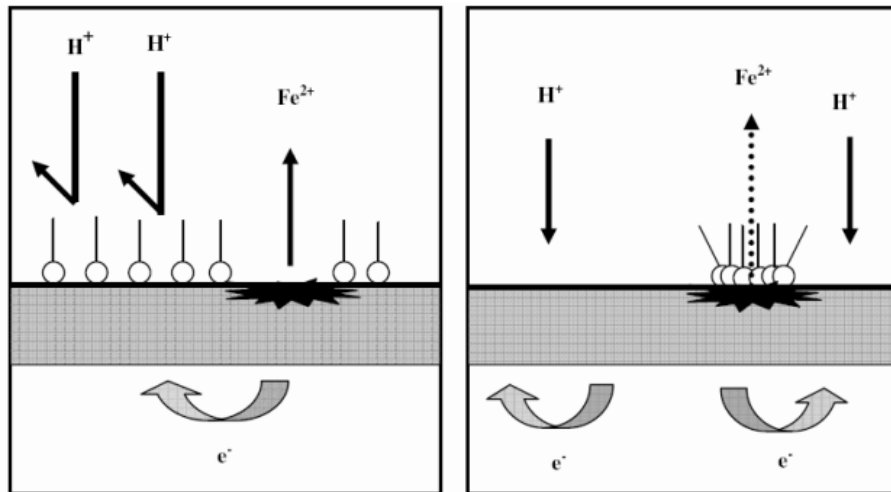
Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas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

- **Inhibiteurs mixtes :**

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [24].

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 balance 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 mais modifient peu le potentiel de corrosion [28,29].



*a- Blocage des sites cathodiques    b- Blocage des sites anodiques*

**Figure I.4.** Formation des couches barrières en milieu acide.

### I.8.4.3. 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.

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons.

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée



naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [23, 24 ,26].

### **I.9. Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides :**

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et, au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré. Les mécanismes décrits ci-après négligent le plus souvent la présence de toute couche superficielle préexistante [30 ,31]. Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : électrostatique ou chimique. Il faut ajouter la possibilité de la formation possible de complexes de coordination de surface.

**I.9. Conclusion :**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages. Ils présentent l'originalité d'être le moyen efficace d'intervention sur le milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition dépendantes du matériau et du milieu d'étude. Les inhibiteurs contenant les groupements amines ou acides carboxyliques, présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement les plus utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

**Références bibliographiques :**

- [1] M. H, Hussin, Kassim, M. J., *Materials Chemistry and Physics*, 125(2011) pp. 461–468.
- [2] O. K, Abiola, A.O, James, *Corrosion Science*, 52 (2010) pp. 661–664.
- [3] M. H, Hussin, M. J, Kassim, N.N, Razali, N.H., Dahon, D. Nasshorudin, *Arabian Journal of Chemistry*, (2011) doi:10.1016/j.arabjc.2011.07.002.
- [4] A.Ostovari, S.M Hoseinieh, M., Peikari, S.R Shadizadeh, S.J Hashemi, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1935–1949.
- [5] O. K, Abiola, Y.Tobun, *Chinese Chemical Letters*, 21 (2010) 1449–1452.
- [6] forme de corrosion : [http://insa-corrosion.over-blog.com/pages/Les\\_différentes\\_formes\\_de\\_corrosion-4323096.html](http://insa-corrosion.over-blog.com/pages/Les_différentes_formes_de_corrosion-4323096.html).
- [7] H.P. Hack, D. Taylor, *Metals Handbook, Corrosion*, A.S.M., Metals Park, Ohio, 13 (1990) pp.234-238.
- [8] K. Rouibah, «Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle », mémoire de magistère (2003).
- [9] S. Pineau, I. Dupont, « Matériaux et techniques », N° 9-10, (2002).
- [10] M.J. Pryor, D.J. Astley, R.A. Jaman, G.T. Burnstein, *Corrosion*, 3rd end, Oxford, 1 (1995)pp. 212-243.
- [11] H.UHLIG, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris, pp. 87-102, pp. 231-240. ISBN2-100-04191-6 (1970).
- [12] P.OLAV GARTLAND, «Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines», *Corr Ocean USA*, Paper n° 83, Nace, Houston, pp. 83 (1998).
- [13] P.BOUMERSBACH, C.DUMONT, J.P.MILLET, « electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism. »207 meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).

- [14] R.D.KANE, S.SRINIVASAN, «experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production C».LI International, INC, HOUSTON, TX, <http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96> (1996).
- [15] H. Uhlig, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris (1970) pp. 87-102.
- [16] P. OLAV GARTLAND, « Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines», Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, (1998) pp. 83-86.
- [17] H.E. Waldrip, « Corrosion » (1948) p. 4, 61.
- [18] E. Hamner Norman, «Scope and importance of inhibitor technology». In: ET By C.C. Nathan, Houston, NACE” Corrosion Inhibitors (1973) pp.28-41.
- [19]C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [20] NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, (1965) pp. 4, 79.
- [21] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc. (2005).
- [22] C.FIAUD, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l’ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor 1005, pp. 1-14 (2006).
- [23]C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [24] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [25] G. Trabaneli, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York (1970).
- [26] S. Bradford, Corrosion and Protection, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [27] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In: Ed. By C.C. Nahan, NACE, Houston, P.28 (1973).

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

[29] D. LANDOLT, « Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux », Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, pp188-200. ISBN2- 88074-245-5 (1993).

[30] R.H. Hausler, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V, Suppl. N. 6, p.41 (1985).

[31] I. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddou, J. Electrochem. Soc., 130, 761 (1983).

## II.1. Introduction :

Les plantes représentent une source immense de molécules chimiques complexes exploitées par l'homme dans l'industrie des parfums, agro-alimentaire, cosmétique et pharmaceutique. La plupart des végétaux renferment des huiles essentielles ; ils sont alors appelés « plantes aromatiques ». Ces huiles essentielles se trouvent dans de nombreuses parties de la plante : le bois, les feuilles, les fruits, les écorces, les graines et les racines. Ce sont des mélanges complexes constitués de plusieurs dizaines, voire de plus d'une centaine de composés, principalement des terpènes et de composés aromatiques.

En Afrique de l'ouest, comme dans le reste du continent, plus de 80% de la population a recours à la médecine traditionnelle et aux plantes médicinales pour ses soins de santé primaire, l'art de guérir par les plantes est connu et pratiqué depuis bien longtemps, car il exploite des savoirs transmis oralement de génération en génération à certaines catégories d'individus initiés que sont les tradipraticiens de santé et les herboristes.

## II .2.Définition :

Dans le code de la Santé publique, il n'existe pas de définition légale d'une plante médicinale au sens juridique, mais en France « une plante » est dite médicinale lorsqu'elle est inscrite à la pharmacopée et que son usage est exclusivement médicinal. C'est-à-dire qu'elles sont présentées pour leurs propriétés préventives ou curatives à l'égard des maladies humaines ou animales.

Ce sont des plantes utilisées en médecine traditionnelle dont au moins une partie possède des propriétés médicamenteuses. Leur action provient de leurs composés chimiques (métabolites primaires ou secondaires) ou de la synergie entre les différents composés présents [1].

### II .2.1.Définition des principes actifs :

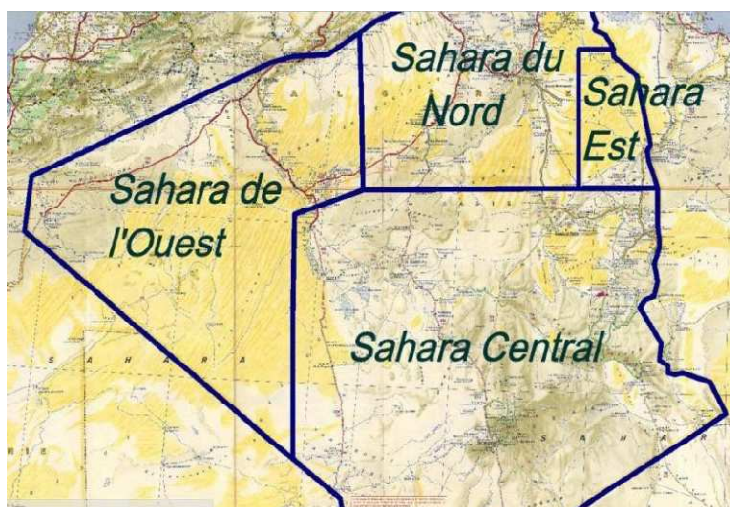
Le principe actif c'est une molécule contenu dans une drogue végétale ou dans une préparation à base de drogue végétale et utilisé pour la fabrication des médicaments. Cette molécule présentant un intérêt thérapeutique curatif ou préventif pour l'homme ou l'animale, elle est issue de plantes fraîches ou des séchées, nous pouvons citer

comme des parties utilisées: les racines, écorces, sommités fleuries, feuilles, fleurs, fruits, ou encore les graines [2].

Les plantes contiennent des métabolites secondaires peuvent être considérées comme des substances indirectement essentiels à la vie des plantes par contre aux métabolites primaires qu'ils sont les principales dans le développement et la croissance de la plante, les métabolites secondaires participent à l'adaptation de la plante avec l'environnement, ainsi à la tolérance contre les chocs (lumière UV, les insectes nocifs, variation de la température ...) [3]. Ces composés sont des composés phénoliques, des terpènes et stéroïdes et des composés azotés dont les alcaloïdes.

### II .3.Caractéristiques du site: l'AHAGGAR :

Le Sahara algérien couvre une superficie de 2 millions de km <sup>2</sup>. Le Sahara algérien représente la plus grande entité du désert Africain; celui-ci vaste et aride est le plus chaud des déserts, il est constitué principalement du Sahara central et secondairement des Sahara de l'Ouest, de l'Est et du Nord (Figure II. 1).



**Figure II.1:** Position géographique du Sahara algérien

#### II.3.1.Superficie du site:

Le Parc de l'Ahaggar couvrait une superficie d'environ 450 000 km<sup>2</sup>, cette dernière est passée à 507 000 km<sup>2</sup>, puis à 633.887 km<sup>2</sup>, selon le décret exécutif n° 12-291 du 21 juillet 2012.

### **II.3.2. Données géographiques:**

L'Ahaggar est situé entre la latitude 21° et 25° Nord (22° 33' N) à cheval sur le tropique du Cancer et les longitudes 3° et 6° Est du méridien de Greenwich.

### **II.3.3. Géologie du site:**

Les facteurs influençant la végétation algérienne, comme partout ailleurs, sont le climat (température, vents, radiation solaire...), le sol et l'altitude. L'équilibre délicat de ces facteurs joue un rôle primordial à la fois dans le développement individuel des plantes et dans leurs distributions [4].

En général, les sols rencontrés dans cette région se révèlent peu ou très peu évolués, suite à une humidité insuffisante. Ce sont des sols azonaux, bruts, avec des profils peu différenciés voire inexistantes [5].

Dans l'Ahaggar, le socle cristallin (bouclier Targui) est d'âge panafricain (600 Ma) et associé à la chaîne panafricaine, il est essentiellement composé de granulites et de gneiss, provenant d'un socle pré-panafricain réactivé et injecté par d'importants volumes de granits syn-orogéniques [6].

### **II.3.4 .Climat:**

Traversée par le tropique du Cancer à 85 km au Nord de Tamanrasset, Cette immense étendue aride subit une double influence climatique, celle du climat tempéré méditerranéen, et celle du climat tropical soudanais.

La frange nord du Sahara est soumise à un régime de pluies hivernales dans lequel les perturbations méditerranéennes parviennent atténuées.

La frange sud est soumise à un régime de pluies d'été irrégulières qui ne se produisent que lorsque le front intertropical de convergence remonte assez loin vers le nord ou lorsque les dépressions tropicales sont assez fortes.

Entre les deux, le Sahara central est soumis à un régime extrêmement aride marqué par l'établissement de l'alizé continental ou Harmattan. Seuls les sommets du Hoggar et du Tibesti sont plus arrosés.

### **II.3.5. Température de l'air et vent:**

Les températures maximales dans les régions sud de l'Algérie sont variables, plus chaudes et dépassent 50°C dans le nord de l'Ahaggar et plus clémentes au sommet (Tahat, Assekrem, Ilaman...), En juin, la moyenne des maxima à Tamanrasset est de 35°C , les mois les plus



chauds à Tamanrasset sont mai, juin juillet et août ( Valeur maximale absolue ( 38,5°C- 39,6°C - 39,7°C et -38,6°C ) le mois de juillet et le mois d'août 39,7°C). La moyenne des minima à Tamanrasset ville est en janvier (4°C).

## II.4. Etude bibliographique sur la plante d'*Artémisia Judaicca* :

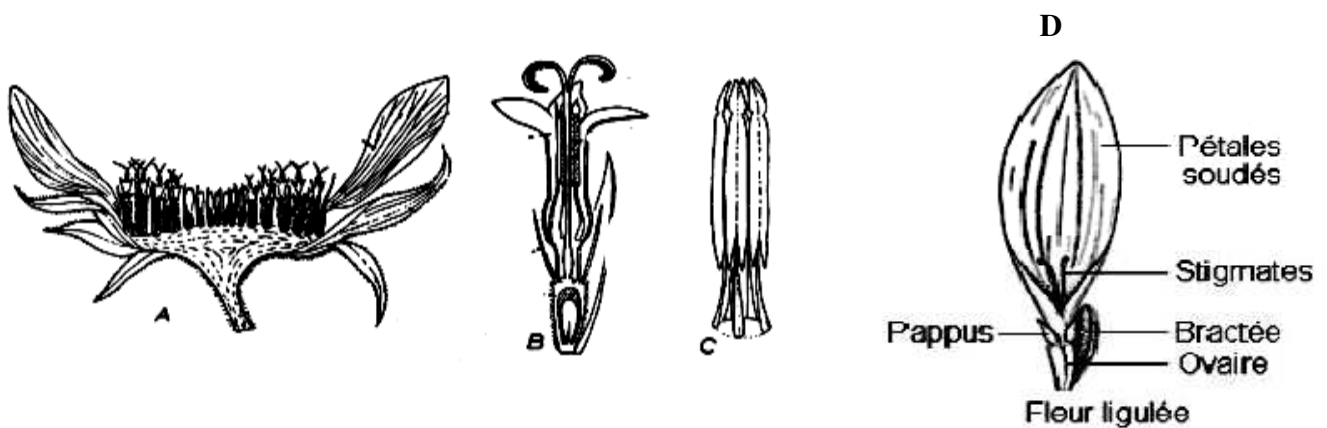
### II.4.1.Famille des Asteraceae:

Selon Quezel et Santa [7]et Ozenda[8], les caractéristiques essentielles de la famille sont:

Les 5 étamines qui sont soudées par leurs anthères pour constituer un tube (Figure II.2.C) à travers lequel passe-le style (Figure II.2.B).

Le mode d'inflorescence: les fleurs sont groupées en capitules ou calathides, simulant une simple fleur.

Les Asteraceae ont donc la caractéristique suivante: Des fleurs réunies en capitules (Figure II.2.A), serrées les unes aux côtés des autres, sans pédoncule, placées sur l'extrémité d'un rameau ou d'une tige et entourées d'une structure formée par des bractées florales, cette structure en forme de coupe ou de collerette est appelé:



**Figure II.2:** Organisation florale des Asteraceae (A: coupe longitudinale d'un capitule, B: coupe longitudinale d'une fleur en tubulée, C: androcée synanthéré isolé), D: fleur ligulée selon Ozenda[8].

La fleur des Asteraceae est très particulière, les étamines sont soudées par leurs anthères déhiscentes vers l'intérieur. Sous les stigmates sont situées des « broses à pollen».

Les fleurs des Astéracées, appelées aussi fleurons, se présentent sous deux formes :

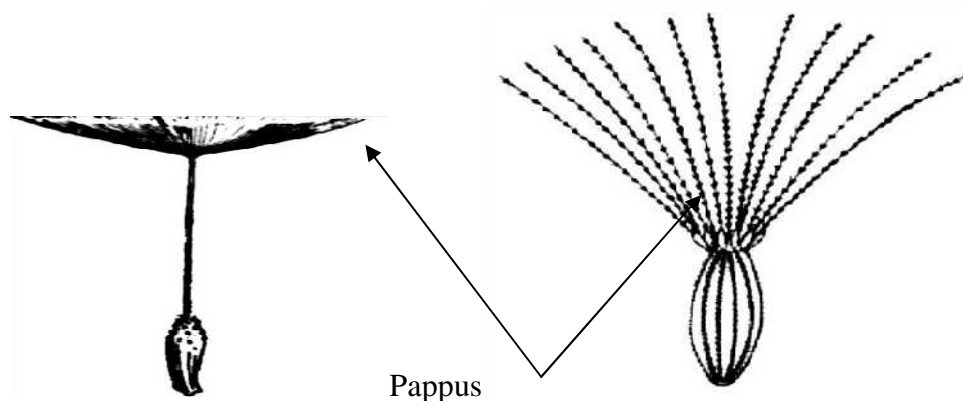
- Des languettes, ou ligules (Figure II.2.D), dans lesquelles, les équivalents de pétales sont soudés, généralement par cinq, parfois par trois, reconnaissables seulement aux deux dents de la languette, et où un pétale prédomine.
- Des tubes terminés par des lèvres, imperceptibles ou s'ouvrant plus ou moins largement en cinq lobes [8].

Dans le premier cas on parle de fleurons ligulés, dans le second, de fleurons tubulés [11].

Le capitule peut présenter trois aspects différents:

- Fleurons tous ligulés (chicorée, pissenlit, laitue....).
- Fleurons tous tubulés (pentzia, centaurée....).
- Fleurons périphériques, ligulés entourant un disque de fleurons tubulés (marguerite, nauplius...).

Les fruits sont des akènes, souvent couronnés d'une aigrette de soies appelée pappus (Figure II.3) qui favorise la dispersion des graines par le vent [8].



**Figure II. 3:** Akènes des Asteraceae avec aigrette de soies appelée Pappus

Le genre *Artemisia* appartient à la famille des Asteraceae (Composées ou Compositeae) ; cette famille la plus importante des plantes à fleurs qui comprend près de 13 000 espèces réparties en 1500 genres formant approximativement 10% de la flore du monde [9], dont 408 espèces réparties en 109 genres dans le Sahara algérien [8,10]). Leurs feuilles sont pennées.

Les armoises sont d'aspect tomenteux, pubescent ou glabre. Leurs feuilles sont pennées.

Le positionnement du genre *Artemisia* tient compte de la classification du Cronquist (1981) et de l'APG III (2009)[11]

**Tableau II.1:** Classification du genre *Artemisia* selon Cronquist 1981 et l'APG III 2009 [11].

Classification de Cronquist (1981)		Classification APG III (2009)	
Règne	Plantae	Clade	Angiospermes
Sous-règne	Tracheobionta	Clade	Dicotylédones vraies
Division	Magnoliophyta	Clade	Noyau des Dicotylédones vraies
Classe	Magnoliopsida	Clade	Astéridées
Sous-classe	Asteridae	Clade	Campanulidées
Ordre	Asterales	Ordre	Asterales
Famille	Asteraceae	Famille	Asteraceae
Genre	<i>Artemisia</i> L., 1753	Sous-famille	Asteroideae

Répondues dans l'hémisphère nord, les armoises sont des Asteraceae-Tubuliflores, plantes annuelles ou vivaces, herbacées ou sous arbrisseaux.

Leurs fleurs en capitules sont petites, non radiées, homogames ou hétérogames, discoïdes, sans fleurs ligulées à la périphérie, disposées en panicules et peu décoratives [8].

Les trois armoises représentées dans l'Ahaggar sont des buissons très ramifiés de 30 à 80 cm de hauteur [8]. Capitules non ligulés; fleurs hermaphrodites ou stériles, celles du centre, femelles ou hermaphrodites ; involucre à écailles imbriquées, scarieuses au bord; anthères à appendice ordinairement cuspidé-subulé; akènes, lisses. Plantes ordinairement odorantes.

### II.4.1.1. *Artemisia judaïca* :

Nom vernaculaire français: Armoise de Judée

Arabe: Chih labyadh: الشيح الأبيض

D'après Quezel [7], le groupement à *Artemisia judaïca* présente comme une steppe assez lâche, à peu près dépourvue d'arbres, haute de 50 cm environ et dont la couleur gris bleuâtre est des plus caractéristiques.

C'est un arbrisseau vivace très rameux, formant de grosses touffes très denses, vert bleuté, de 60 à 80 centimètres de haut, pouvant atteindre 1,50m de haut.

Les tiges sont plus ou moins ligneuses, les feuilles sont petites, très divisées en lobes et obtuses, elles sont couvertes d'un duvet argenté [7]. Les capitules assez gros, à fleurs jaunes à jaune pâle (Figure II.4).



**Figure II.4:** Plante de l'Artémisia Judaicca

Le feuillage de la plante dégage une odeur agréable au toucher et une sensation amère si goûté. Il fleurit au début du printemps [12].

Les inflorescences en panicules denses très ramifiées, sont plus grosses que celles des autres armoises, elles sont hémisphériques de 5 à 10 mm de diamètre entourées par des bractées laineuses et contenant 10 à 20 fleurons jaune pâle. Les fruits sont des akènes petits ne dépassant pas 5 mm en taille [11].

**▪ Utilisation traditionnelle:**

Selon Sahki et *al* [13]. et comme confirmé par les guérisseurs rencontrés sur place, *Artemisia judaïcca* jouit d'une grande réputation dans toute l'Afrique sahélienne pour ses nombreuses vertus médicinales et aromatiques; en effet la drogue est utilisée en infusion ou en décoction, ou parfois séchée puis réduite en poudre puis avalée avec une gorgée d'eau, contre les troubles digestifs et contre la grippe, elle serait également anti diarrhéique et vermifuge.

Cette armoise est récoltée en quantité importante par les nomades de l'Ahaggar, au printemps, mise à sécher sur des aires propres et dénudée de ses rameaux. Les caravaniers en remplissent des sacs qu'ils échangent ou vendent sur les marchés de Touat, d'Agadès, de Zinder ou de Tahoua (Niger)\* où elle est employée comme aromate et condiment [14].

Dans le Tassili (Djanet), *Artemisia judaïcca* est souvent utilisée avant les célébrations, une cuillerée de feuilles séchées est prise avec un verre d'eau pour éviter les troubles intestinaux.

Une infusion de feuilles est relaxante et aide à apporter le sommeil.

Elle est également utilisée pour aromatiser le troisième verre de thé [15], (quelques feuilles).

En Egypte, elle est très appréciée pour ses effets antispasmodiques et vermifuges.

En prophylaxie et pour ses propriétés hémostatiques la poudre des parties aériennes, selon le guérisseur Aflane A., est utilisée en cataplasme comme cicatrisant pour les circoncisions des enfants.

En raison de ses vertus prophylactiques, une branche est souvent attachée aux poignets des bébés et les petits enfants circoncis [13].

**▪ Utilisation actuelle:**

Elle donne, par ses capitules et ses pédoncules, le médicament connu sous le nom de « semen-contra de Barbarie, lequel forme la base de plusieurs préparations vermifuges » [16]

**▪ Autres utilisations:**

- En fumigation, le guérisseur Aflane stipule qu'elle chasse les mauvais génies (esprits =Jnouns), croyance étalée jusqu'au Mali et Niger.

- A Djanet, quand les raisins sont mûrs, plusieurs branches sont suspendues dans les vignes pour éloigner les insectes [17]
- Maire R. [18] note par ailleurs: « Les Touareg suspendent dans les figuiers de petits sacs remplis de cette plante séchée, et prétendent assurer ainsi le développement des figues.
- Les troupeaux (moutons, chèvres, chameaux) les broutent un peu, mais elles ont souvent des effets laxatifs sur les bêtes qui en mangent trop.
- Il se peut que sa forte odeur chasse les insectes [17].

La plante serait également l'hôte de deux espèces d'orobanche (Orobanche égyptiaque Pers. (Tamzellit) et Orobanche cernua Loeffl. (Efetekchi) puisque ces deux parasites vivent sur les racines de cette armoise [15]

#### ▪ Travaux antérieurs:

Travaux botaniques: Caractères microscopiques

Peu de données sont retrouvées sur la microscopie de cette plante mis à part la présence de poils tecteurs en navette médifixes (à 2 branches) mentionnés dans les travaux d'Ouyahia A [19].

Les poils sont pluricellulaires, mais le milieu conditionne considérablement dans de nombreux cas leur densité et même peut influencer sur la longueur de la cellule terminale du poil tecteur.

Le pourcentage de stomates par rapport aux cellules épidermiques varie beaucoup avec les conditions climatiques.

Travaux physicochimiques:

L'analyse chimique de l'huile essentielle *d'Artemisia judaïca* fait l'objet de quelques travaux permettant d'avancer l'existence de différents types chimiques, En Algérie, dans les travaux de Gherib A. et Belarbi F. [20], le dosage de l'huile essentielle de cette espèce, récoltée à l'Assekrem (Tamanrasset); obtenue par entraînement à la vapeur pendant 6 heures a été estimé à 2,45 g %, alors qu'une sesquiterpènes bi cycliques (santonine) obtenue par la méthode de Janot et Estève a été donnée à une moyenne de 0,43%.

Selon Batnony K 2005 [21], l'huile essentielle d'*Artemisia judaïca* du Hoggar contient: pipéritone (53,5%), chrysanthénone (9,8%), chrysanthényl acétate (7,4%), d'autres constituants peuvent exister: le caryophyllène, l'acétate de bornyle, le bornéol, le p-cymène, l' $\alpha$  et  $\beta$ -pinènes, le camphène, le myrcène, le thymol, le nérolidol etc.

Selon Dob T. et Chelghoum C. [50], l'huile essentielle d'*Artemisia judaïca* récoltée à In-Amenas dans le sud Algérien a donné par CG/MS, 62 composés, avec une prédominance de la pipéritone (61,9%) suivi par le terpinen-4-ol (4,6%) puis l'acétate de bornyle (3,0%).

Tout récemment Gherib M. [23], dans son travail dédié aux trois espèces d'*Artemisia*, récoltées dans la région de Naama (Sud-Ouest de l'Algérie), signale que dans l'huile essentielle de l'espèce *judaïca*, les constituants majeurs sont le camphre (20,2 %), le bornéole (8,8%) et la davanone (7,6 %).

#### ▪ Travaux biologiques:

Les travaux de Charchari S. [24] ont montré une activité antimicrobienne (in vitro) de l'huile essentielle d'*Artemisia judaïca*, testée sur différents microorganismes.

L'huile a montré une activité très forte sur *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* et *Microsporium*. L'action inhibitrice des huiles est faible pour les entérobactéries.

D'autres travaux notamment ceux de Lui C.Z. and al. [25] ont démontré qu'*Artemisia judaïca* possède un potentiel antioxydant important.

#### II.4.1.2. *Artemisia campestris* :

Nom vernaculaire: Français: Armoise champêtre, Armoise rouge, Aurore des champs  
Arabe: Um nefsa: ام النافسه

Cet arbrisseau de 30- 150 cm est très ramifié, les tiges robustes, sont striées, dressées dès la base, les rameaux rougeâtres sont visqueux et glutineux et d'aspect strié (figure II.5).

Les feuilles sont glabres, vert sombre, très étroites, les inférieures bipennatiséquées, les supérieures pennatiséquées, les basales pétiolées et auriculées, les autres sessiles ou subsessiles, dressées ou pendantes.



**Figure II.5:** *Artemisia campestris* du Hoggar.



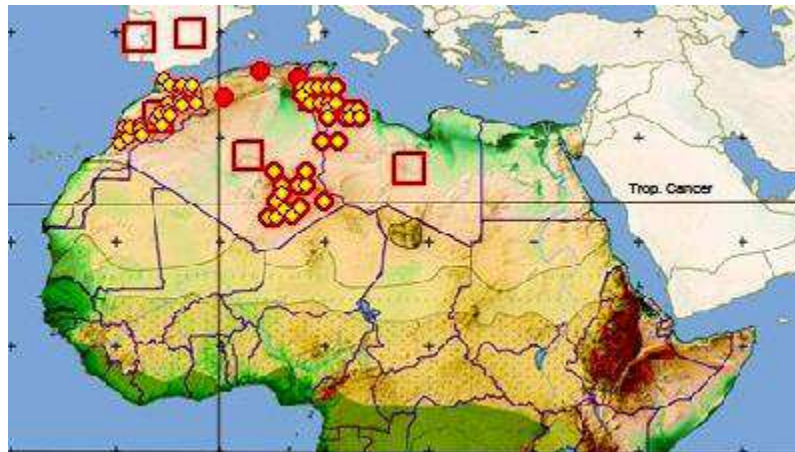
**Figure II.6:** Fragment de rameau d'*Artemisia campestris* portant quelques feuilles et un capitule très grossi, Ozenda[8].



Les fleurs s'organisent en capitules (plus petits que ceux d' *Artemisia judaica*, étroits de 1 à 1,5mm) coniques, allongés (Figure II.6)ou ellipsoïdaux [26]à bractées involucra les visqueuses de couleur vert jaunâtre; très parfumées [7].

▪ **Répartition géographique:**

L'espèce est d'origine méditerranéenne des hautes plaines du Maghreb, elle se développe largement dans les hauts plateaux, plus rare dans la région présaharienne ; manque au Sahara septentrional; réapparaît dans les montagnes du Sahara central, jusqu'à 2000 m d'altitude (assez commune dans les lits d'oueds pierreux et sablonneux d'où elle descend assez bas dans l'étage tropical des zones chaudes [15,13,18]du Hoggar, plus rare au Tefedest et au Tassili des Ajjer (**Figure II.7**) [8].



**Figure II.7 :**Répartition géographique d'*Artemisia campestris*subsp. *Glutinosa*  
(Source: CJB & SANBI,2012)

Les feuilles et les têtes de fleurs, sont recueillies de mai à octobre. Dans le Hoggar, les parties aériennes de la drogue sont récoltées, séchées au soleil puis préparées sous forme d'infusion, de décoction, ou de macération, parfois séchées et broyées puis avalées telles quelles.

▪ **Utilisation traditionnelle:**

Les feuilles de cette plante sont largement utilisées dans la médecine traditionnelle comme anti-venin et anti-inflammatoire.

Selon A. et R. Sahki[13]et les guérisseurs Aflane A. et Ghali M., les feuilles d'*Artemisia campestris* préparées en infusion ou en décoction, broyées en poudre et ajoutées parfois dans les sauces des aliments ou dans les bouillies sont recommandées comme purificateur et régulateur de la circulation sanguine de la femme enceinte ou de

celle qui vient d'accoucher, c'est la raison pour laquelle on l'appelle en arabe : « mère du souffle », "umnefsa" [15]. Leur goût est très amer, une seule pincée dans un plat suffit. Elle est aussi diurétique.

Comme *Artemisia judaïca*, l'espèce *campestris* est récoltée en quantité par les nomades montagnards de l'Ahaggar [15].

Ces deux armoises sont classées au Sahara central comme remèdes « chauds », donc efficaces contre toute maladie reconnue « froide ». C'est la raison pour laquelle l'on recommande aussi leur consommation pour soulager les douleurs rhumatismales. Selon le guérisseur Aflane A. et en cas de fièvre les parties aériennes réduites en poudre et mélangées avec des dattes (poudre) puis avalées.

En usage traditionnel, cette armoise s'utilise comme succédané du chih (*Artemisia herba alba*) pour calmer les troubles digestifs, maux d'estomac, nausées et douleurs de la menstruation.

En usage externe, elle est préconisée comme vulnéraire, anti-hémorragique et en cataplasme [27], elle cicatrise les plaies et les brûlures [28].

#### II.4.1.3 *Artemisia herba alba*:

Nom vernaculaire: Français: Armoise blanche Armoise herbe blanche, semen- contra de barbarie, absinthe du désert.

Arabe: Chih: الشايح, Gaisoum: قيسوم

L'armoise blanche, plante steppique [8] connue depuis des millénaires est décrite par l'historien grec Xénophon, dès le début du IV<sup>e</sup> siècle, dans les steppes de la Mésopotamie. Elle est Répertoriée en 1779 par le botaniste espagnol Ignacio Jordan Claudio de Asso y del Rio (I.P.N.I. 2014).

C'est un buisson de 30- 80 cm à tiges ligneuses très ramifiées, dressées dès la base. Les rameaux de l'inflorescence sont de couleur blanchâtre et laineuse [7,8].

Les feuilles sont petites, sessiles, pubescentes d'aspect argenté, elles sont laineuses, très étroites. Les capitules pauciflores sont très petits et ovoïdes (**Figure II.8**). Ils portent des fleurs ovoïdes avec 2 à 5 fleurs jaunâtres toutes hermaphrodites [29]. L'odeur est caractéristique au goût amer.



**Figure II.8:** *Artemisia herba alba* Assodu Hoggar.

#### ▪ Répartition géographique :

En Algérie, l'Armoise blanche est très abondante sur les hauts-plateaux et en altitude dans le Sahara central sur les pentes et plateaux pierreux de l'étage méditerranéen inférieur jusqu'à la partie supérieure de l'étage tropical (1800 m) [8], elle est plutôt rare dans le Sahara septentrional.

La plante entière ou les feuilles et les têtes de fleurs, sont recueillies durant le printemps et l'été. Dans le Hoggar, les parties aériennes de la drogue sont récoltées, séchées au soleil puis préparées sous forme d'infusion, de décoction, ou de macération, parfois séchées et broyées puis avalées telles quelles.

#### ▪ Utilisation :

*Artemisia herba alba* a été utilisée par les populations pastorales et nomades pour ses propriétés stomachiques contre les indigestions et maux d'estomac et en aromate accompagnant la préparation du troisième thé.

En Algérie, elle est le numéro un, des troubles de l'appareil digestif. Cependant il n'est pas conseillé d'en faire un usage démesuré. Elle est toutefois utilisée pour ses propriétés vermifuges (contre les ascaris et les oxyures), pour ses propriétés sédatives et pour ses propriétés emménagogues [30].

## **II.5.huiles essentielles :**

### **II.5.1.Définition :**

Il s'agit d'un extrait pur et naturel provenant de plantes aromatiques [31]. Elle concentre l'essence de la plante, autrement dit son parfum. Il s'agit de substances odorantes, volatiles, de consistance huileuse, très concentrées, offrant une forte concentration en principes actifs[32]. Il faut ainsi une très grande quantité de plantes fraîches pour obtenir quelques millilitres d'huiles essentielles [33].

### **II.5.2. Répartition des huiles essentielles dans la plante :**

Les huiles essentielles se rencontrent dans tout le règne végétal. Cependant, elles sont particulièrement abondantes chez certaines familles [34] telles que : les Conifères, les Rutacées, les Ombellifères, les Myrtacées, les Lamiacées, les Poacées.

Elles sont présentes dans différents organes végétaux producteurs, variant en fonction de la zone productrice du végétal [35,36] : les sommités fleuries (ex: lavande, menthe...), dans les racines ou rhizomes (ex: vétiver, gingembre), dans les écorces (ex: cannelles), le bois (ex:camphrier), les fruits (ex: citron), les graines (ex:Muscade) et sont contenues dans des structures spécialisées à savoir : les poils, les canaux sécréteurs et les poches [37].

### **II.5.3.Caractères physico-chimiques des huiles essentielles :**

Les huiles essentielles sont liquides à température ambiante mais aussi volatiles, ce qui les différencie des huiles dites fixes. Elles sont liposolubles et solubles dans les solvants organiques usuels ainsi que dans l'alcool, entraînaibles à la vapeur d'eau mais très peu solubles dans l'eau. Elles présentent une densité en général inférieure à celle de l'eau et un indice de réfraction élevé.

Elles sont pour la plupart colorées : ex : rougeâtre pour les huiles de cannelle et une variété de thym, jaune pâle pour les huiles de sauge sclarée et de romarin officinal. Elles sont altérables et sensibles à l'oxydation. Par conséquent, leur conservation nécessite de l'obscurité et de l'humidité. De ce fait, l'utilisation de flacons en verre opaque est conseillée [37].

Elles sont constituées de molécules à squelette carboné, le nombre d'atomes de carbone étant compris entre 5 et 22 (le plus souvent 10 ou 15) [38].

#### II.5.4. Contrôle de qualité :

Les huiles essentielles doivent répondre à des normes analytiques, établis par des commissions nationales et internationales d'experts et imposés par les pays importateurs ou exportateurs.

Les points de contrôle à effectuer pour se prémunir de la falsification des huiles essentielles et éviter les confusions entre les différentes espèces concernent l'origine géographique, l'espèce botanique, l'organe producteur (feuilles, fleurs, fruits, écorces...) et les caractéristiques physico-chimiques (couleur, odeur, densité et indice de réfraction).

Tout ceci permettra d'utiliser une appellation présente dans la nomenclature botanique et valable dans le monde entier [39].

L'Institut de Normalisation Scientifique d'Aromatologie INSA a retenu trois critères pour conférer aux huiles essentielles le label « HEBBD » : **H**uile **E**ssentielle **B**otaniquement et **B**iochimiquement **D**éfinie [35]. Il s'agit de :

L'espèce botanique

L'organe producteur

Le chémotype ou chimiotype de la plante

#### II.5.5. Procédés d'extraction des huiles essentielles :

La quantité d'huile essentielle contenue dans les plantes est toujours faible, parfois très faible. Il faut parfois plusieurs tonnes de plantes pour obtenir un litre d'huile essentielle. L'extraction des huiles essentielles est certainement la phase la plus délicate. Elle a pour but de capter les produits les plus subtils et les plus fragiles élaborées par le végétal.

Il existe différents procédés d'extraction, mais le choix de la méthode utilisée définit obligatoirement la nature de l'essence ainsi que son éventuelle utilisation.

On distingue les procédés suivants:

1. Extraction par expression à froid
2. Extraction par distillation et entraînement à la vapeur d'eau
3. Hydro-distillation ou distillation à l'eau
4. L'enfleurage
5. Extraction par les solvants organiques

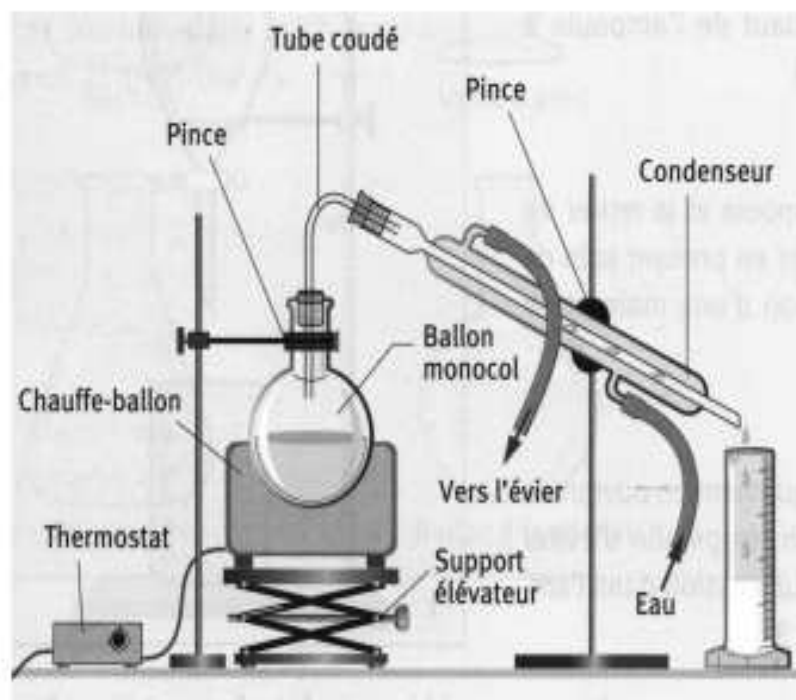
## 6. Extraction par le CO<sub>2</sub>

L'entraînement par la vapeur ou l'hydro-distillation de la plante fraîche ou sèche reste la technique la plus utilisée.

Le mode d'extraction utilisé dans ce travail est l'hydro-distillation.

### II.5.6. Hydrodistillation ou distillation à l'eau :

Le matériel végétal est en contact direct avec l'eau. L'hydro-distillation (figure II.9) consiste à immerger directement le matériel végétal à traiter (intact ou éventuellement broyé) dans un alambic rempli d'eau qui est ensuite porté à ébullition. Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare par différence de densité [36]. Cette méthode est généralement indiquée pour les huiles essentielles dont les constituants chimiques sont thermorésistants. Cependant, l'inconvénient majeur de cette méthode est la non maîtrise de la température du récipient contenant le mélange (eau + organes végétaux) et la modification de la couleur, de l'odeur et de la composition de l'huile essentielle au cours de la distillation[37].



**Figure II.9:** Montage de l'hydro-distillation.

### **II.5.7. Les méthodes d'analyse des huiles essentielles :**

La chromatographie est le procédé fréquemment utilisé pour séparer les constituants des huiles essentielles. Elle se base sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile. La séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit de leurs adsorptions et désorptions successives sur la phase fixe, soit de leurs solubilités différentes dans chaque phase [38]. Plusieurs méthodes existent :

#### **III.5.7.1 Chromatographie sur couche mince (CCM) :**

Il s'agit d'une technique de routine utilisée pour l'analyse rapide de fractions obtenues à la suite d'une séparation initiale. Elle repose principalement sur des phénomènes d'adsorption.

Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide en plastique ou en aluminium, les substances migrent, entraînées par la phase mobile composée d'un ou de plusieurs solvants. Ensuite, le repérage des molécules s'effectue soit par ultra-violet (UV), soit par un colorant spécifique ou encore par exposition aux vapeurs d'iode [39]. Cette technique, beaucoup moins performante que la chromatographie en phase gazeuse, peut être utilisée en routine pour le contrôle de qualité des huiles essentielles [36].

#### **II.5.7.2. Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :**

C'est de loin la technique la plus utilisée pour les huiles essentielles. Elle permet l'individualisation des constituants, leur quantification et le calcul de leurs indices de rétention (Ir). Le principe est basé sur la séparation des différents solutés gazeux par migration différentielle le long de la phase stationnaire. La phase mobile est un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé gaz vecteur [40].

#### **II.5.7.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GPC/SM) :**

Le but de combiner entre la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse CPG-SM, après séparation chromatographique, est d'ajouter à la chromatographie une deuxième dimension analytique [41]. Le principe consiste à transférer les composés séparés par chromatographie en phase gazeuse par la phase

mobile (le gaz vecteur) dans le spectromètre de masse au niveau duquel, ils vont être fragmentés en ions de masse variables dont la séparation sera en fonction de leur masse [42]. L'identification est ensuite réalisée par comparaison des indices de rétention (Ir) et des données spectrales (spectres de masse) des constituants individualisés avec les caractéristiques de produits de référence contenus dans des bibliothèques de spectres [43].

## **II.6.Toxicité des huiles essentielles :**

Bien que d'origine naturelle, les huiles essentielles peuvent se révéler dangereuses pour la santé. Il est ainsi important de connaître le produit, le choisir selon des critères qualificatifs rigoureux (produit de qualité non falsifié, non contaminé par des pesticides), de respecter scrupuleusement les doses et de choisir le mode d'administration adéquat, et ce afin d'éviter la survenue d'effets indésirables, voire même des interactions avec d'autres médicaments.

Ainsi, les huiles essentielles peuvent s'avérer allergisants, photosensibilisants, cytotoxiques, irritants, néphrotoxiques, hépatotoxiques, neurotoxiques...etc.

On distingue les toxicités suivantes :

### **II.6.1.Toxicité par voie orale:**

La majorité des huiles essentielles couramment utilisées présentent une toxicité par voie orale faible avec des doses létales à 50% (DL50) supérieures à 5 g/kg. Cependant, la Sarriette et l'Origan présentent une toxicité élevée autour des 1.4 g/kg (données observées chez l'animal), tandis que les plus toxiques sont les huiles essentielles de Boldo (0,13 g/kg), de Chénopode (0,25 g/kg), de Thuya (0,83 g/kg), ainsi que l'essence de moutarde (0,34 g/kg) [36]. L'eugénol, l'un des constituants du Thym, peut s'avérer hépatotoxique et même entraîner une insuffisance rénale chez l'enfant à doses élevées (10 ml). En effet, les accidents les plus graves sont généralement observés chez les enfants suite à l'ingestion de quantités importantes d'huiles essentielles.

### **II.6.2.Toxicité dermique :**

L'usage des huiles essentielles en application locale, en parfumerie ou en cosmétique, peut générer des irritations, allergies voire photosensibilisation. C'est le cas de l'huile essentielle de Thym, d'Origan, de la Sarriette qui sont connues pour leur pouvoir



irritant et agressif, l'huile essentielle de Cannelle qui est dermocaustique et allergisante pour les terrains sensibles, et les essences d'agrumes (pamplemousse, citron...) qui sont photosensibilisantes par des réactions épidermiques après exposition au soleil[44].

### **II.6.3.Cytotoxicité :**

Certaines huiles essentielles peuvent s'avérer cytotoxiques sur les cellules animales ethumaines. En effet, il a été démontré que les huiles essentielles d'Origan, de différentes variétés, présentent une forte cytotoxicité sur des cellules humaines cancéreuses [45,46].

Egalement, il a été démontré que les huiles essentielles de Thym et de Lavande, selon la phase dans laquelle elles sont mises en contact (phase liquide ou gazeuse), sont cytotoxiques sur des cellules animales (hamster) [47].

### **II.6.4.Neurotoxicité :**

Certaines huiles essentielles peuvent être convulsivantes et abortives suite à une utilisation prolongée. C'est le cas des huiles essentielles à thuyones (Thuya, Absinthe, Sauge officinale) qui sont neurotoxiques [44,48].

## **II.7. Etude comparative sur l'utilisation des extraits des plantes comme inhibiteurs :**

En 1972, Marangoni et Slephanelli[49] rapportent l'utilisation des extraits de colle, de la gélatine et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les acides. Le premier brevet portant sur l'inhibition de la corrosion a été donné à Baldwin qui impliquait l'utilisation de mélasses et d'huiles végétales pour le décapage de feuilles d'acier en milieu acide.

En 1981, Srivastava et al. [50] ont démontré le pouvoir inhibiteur du poivre noir, des graines de ricin, de la gomme d'Acacia et de la lignine sur la corrosion de l'acier en milieu acide.

En 1982, Saleh et al. [51] ont réalisé une étude intensive sur l'effet d'inhibition de l'extrait aqueux d'*Opuntia ficus indica*, des feuilles *Aloeeru* et d'écorces d'orange, de mangues et de grenade sur la corrosion de l'acier, l'aluminium, du zinc et du cuivre

dans les milieux HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en utilisant les techniques de mesure gravimétriques et de polarisation.

En 1993, Pravinar et al. [52] ont étudié les effets d'inhibition de l'extrait aqueux des feuilles d'eucalyptus sur la corrosion de l'acier et du cuivre dans une solution d'HCl 1M. Il a été montré que l'extrait d'eucalyptus est un inhibiteur mixte de corrosion avec une efficacité d'inhibition qui croît avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et diminue avec l'augmentation de la température.

L'extrait des feuilles de Henné a également été étudié comme inhibiteur de métaux par Al-Sehaibani (2000). Les extraits aqueux de la poudre de feuilles d'Henné (*Lawsonia inermis*) ont été évalués comme inhibiteur de corrosion pour l'acier et l'aluminium en solutions neutre, acide et alcaline.

El-Etre (2003) [53] a étudié l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en utilisant l'extrait d'*Opuntia*. Il a été constaté que l'extrait agit comme étant un bon inhibiteur de corrosion de l'aluminium en solution HCl 2M. L'efficacité d'inhibition croît avec l'augmentation de concentration de l'extrait. L'étude montre que l'action inhibitrice de l'extrait suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Chaieb et al. (2005), [54] ont étudié l'effet de l'eugénol et son dérivé (acetyeugenol) extraite du giroflier (*Eugenia caryophyllata*) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C21 dans une solution d'HCl 1M. L'eugénol et l'acetyeugenol appartiennent à une classe de composés appelés vanilloïdes.

L'effet de l'extrait de l'*Artemisia* (2006) sur la corrosion de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M et HCl a été étudié dans la gamme de température allant de 298 à 353 K [55]. Les résultats obtenus révèlent que l'extrait réduit le taux de corrosion de façon assez significative. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration. L'efficacité d'inhibition augmente également avec la température et il a été constaté que l'adsorption de l'extrait de l'*Artemisia* à la surface de l'acier suit également l'adsorption de l'isotherme de Langmuir.

En 2009, Satapathy et al. [56] ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de *Justiciagendarussa* sur l'acier dans HCl 1M. Les résultats obtenus révèlent que l'extrait inhibe la corrosion avec un pourcentage d'inhibition de 93% pour une concentration de

150 ppm à 298 K. corrosion avec un pourcentage d'inhibition de 93% pour une concentration de 150 ppm à 298 K. Ces résultats montrent également que l'extrait de *Justiciendarussa* agit comme inhibiteur mixte de corrosion et que son adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

En 2011, l'effet inhibiteur de *Uncariagambira* été étudié par Hussin et Kassim en milieu HCl 1M [57]. Les résultats obtenus montrent que l'extrait d'*uncariagambir* réduit considérablement la vitesse de corrosion de l'acier avec un pourcentage d'inhibition de 97,25%.

Deng et Li [58], ont étudié en 2012 l'effet d'inhibition de l'extrait des feuilles de *Ginkgo* sur la corrosion de l'acier laminé à froid dans HCl 1 à 5M et dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0,5 M à 2,5M. Les résultats obtenus ont montré que l'extrait de *Ginkgo* est un inhibiteur plus efficace dans HCl 1M (91%) que dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M (80%) pour une concentration en extrait de 100 mg/L. Les résultats obtenus de la polarisation linéaire montre que l'extrait agit en milieu HCl 1M comme un inhibiteur mixte de corrosion alors qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M l'extrait agit comme un inhibiteur cathodique.

Le fort taux d'inhibition de corrosion rencontré dans presque tous les extraits de plantes semble être lié à la présence de constituants actifs qui améliorent la formation d'un film sur la surface métallique, réduisant ainsi la corrosion. L'analyse de la structure chimique de certains des constituants extraits de plantes révèle que toutes les molécules sont des hydrocarbures à longue chaîne portant un groupe polaire à l'une ou l'autre extrémité. Les groupes polaires contiennent des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre. En effet, les extraits naturels de plante sont de riches sources de composés organiques. Il a été montré qu'ils contiennent des composés chimiques tels que des terpènes, des tannins, des alcools, des polyphénols, des acides carboxyliques, des composés contenant de l'azote tels que les alcaloïdes qui peuvent présenter une activité anticorrosive des métaux.

## **II.8.Conclusion**

Les huiles essentielles sont des substances naturelles , possédant des Caractéristiques physico-chimiques bien définies, et répondant à des critères de qualité qu'il faut connaitre pour éviter tout risque de toxicité qui peut se révéler dangereuse pour la santé. Par ailleurs, ces produits présentent une grande variabilité de leurs constituants chimiques, leur attribuant de nombreuses propriétés médicinales et biologiques qu'il convient de connaître et de valoriser. Leur activité antimicrobienne, constituant une de leurs grandes vertus.

## Références Bibliographique

- [1]. MOREAU, 2003 in GHABRIER, 2010 , SANAGO, 2006.
- [2]. BENGHANOU, 2012.
- [3]. SARNIMANCHADO et CHEYNIER, 2006.
- [4]. WS Béniston et NT Béniston. Fleurs d'Algérie. Alger : Entreprise Nationale du livre ; 1984. P359.
- [5]. Th Monod. Les grandes divisions chronologiques de l'Afrique, London : Conseil scient. Afrique au nord du Sahara, n°24 ; 1957. 146p.
- [6]. R Caby. La Chaîne pharusienne dans le nord-ouest de l'Ahaggar (Sahara central, Algérie): sa place dans l'orogénèse du Précambrien supérieur en Afrique. 336 p. Thèse 3ème cycle, Université Montpellier: 1970.
- [7] P. Quezel et S. Santa Nouvelle flore de l'Algérie et des régions méridionales. édition du Centre National de la Recherche Scientifique, T.I Paris 7ème; 1962. p.988.
- [8]. P. Ozenda. Flore du Sahara. 2ème édition. Paris: CNRS; 1977. 617 p.
- [9]. Cordell GA., Biodiversity and drug discovery - a symbiotic relationship. *Phytochemistry*, 55; 2000. 463-480.
10. M Mucciarelli. and M. Maffei *Artemisia: Introduction to the Genus* vol.18 Ed. W.W. Colin. in Taylor et Francis. Ed. London and New York; 2000. pp 10-16.
11. Armoise. [en ligne] 1 janvier 2016. Wikipédia, l'encyclopédie libre. Page consultée le 13 avril 2016 à partir de <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Armoise&oldid=121784170>.
- [12]. K Batanony, F Abdul alrahman, S, Benhamou, R Chemli, Z Gharbi, F Hammouda. And al. A guide to medicinal plants in North Africa, édi.: the international union for conservation of the natural resource (UICN), ISBN 2-8317-0893-1- 2005.
- [13]. A Sahki. et R. le Hoggar : Promenade botanique. Lyon: Edition Esopé, 2004. 312p.
- [14]. J Bellakhdar, Médecine traditionnelle et toxicologie ouest-sahariennes (contribution à l'étude de la pharmacopée marocaine). Editions techniques nord-africaines ; 1978. 357p.
- [15]. M Gast. Alimentation des populations de l'Ahaggar: étude Ethnographique Mémoires du C.N.R.S. en Algérie, VIII, Paris : Edition arts et métiers graphiques; 1968. 456p
- [16]. Nouveau Larousse illustré, Encyclopédie des plantes médicinales, 2ème édi, Paris; 2001, 335p.

- [17]. AC Benchelah, H Bouziane, M Maka et C. Ouahès Fleurs du Sahara, voyage Ethno-botanique avec les Touaregs du Tassili, éditions Ibis Press, Atlantica, Paris; 2000.255p.
- [18]. R. Maire Flore de l'Afrique du Nord. Éditions Le Chevalier S.A.R.L. Paris VII.
- [19]. A. Ouyahia étude phytodermatologique et histologique de quelques *Artemisia* du bassin méditerranéen occidental, *Acta Botanica Malacitana*, Biol.
- [20]. A Gherib et F Belarbi., Recherche et dosage de l'essence de Santonine dans *Artemisia judaïca* L ssp. *Sahariensis*, bulletin de la société d'histoire naturelle de l'Afrique du Nord, T.58, p. 67-72, Ed. université d'Alger, Alger :1968, 80p.
- [21]. K Batanony, F Abdul alrahman, S Benhamou, R Chemli, Z Gharbi, F Hammouda. And al. A guide to medicinal plants in North Africa
- [22]. T Dob et C Chelghoum. The essential oil of *Artemisia judaïca* chemotype from Algeria. *Flavour and fragrance journal* ISSN 0882-5734 , vol. 21, no2, pp. 2006.
- [23]. M .Gherib, Etude des activités antimicrobienne et antioxydante des huiles essentielle et des flavonoïdes d'*Artemisia herba alba* Asso; *Artemisia judaica* .L. ssp. *sahariensis*; *Artemisia . campestris* L; *Herniaria mauritanica* Murb et *Warionia saharae* Benth. et Cou.Algéri: 2009 112 p.
- [24]. A Charchari, F Dahoun, A Bensiimani, Antimicrobial activity in vitro of essential oil Of *Artemisia herba alba* Asso and *A. judaica* from Algeria Riv .Itl. EPPOS:1996.18,3-6.
- [25]. CZ Liu., SJ.Murch, M EL-Demerdash, PK Saxena. *Artemisia judaica* L: la micropropagation et antioxydante activité, *Journal de la biotechnologie* : 2004.pages 73-71.
- [26] JA Battandier et LC. Trabut . Contribution à la Flore du pays des Touaregs (Suite), *Bulletin de la Société Botanique de France*, Paris: 58:6:1911,669-677.
- [27] F Baba aissa. Les plantes médicinales en Algérie. Alger : Co- édition Bouchène et Ad Diwan; 1991. 181p (25,131,159).
- [28] L Ferchichi, J Merza, A Landrau, Le AM Ray, B Legseir, D Saraphin and al. Occurrence of isocoumarinic and phenolic derivatives in *Artemisia campestris*L. Subsp. *Campestris*. *Biochem Syst. And Ecol.* 34:829-832: 2006.
- [29] Battandier JA et Trabut LC. Plantes du Tassili des Azdjer. *Bulletin de la Société Botanique de France*, 60; 1913.244-248.
- [30] Battandier JA et Trabut LC. Plantes du Tassili des Azdjer. *Bulletin de la Société Botanique de France*, 60; 1913.244-248.
- [31] R Wegrzyn., H Lamendinh. Huiles essentielles et aromathérapie bucco-dentaire. *Chir.Dent. Fr* 2005; 1225 :62-66.
- [32] J-M Lardry, V. Haberkorn L'aromathérapie et les huiles essentielles. *Kinesither Rev* 2007; 61 : 14-7.

- [33] A-S Nogaret-Ehrhart. La phytothérapie : se soigner par les plantes. Ed. Eyrolles, Paris 2008.
- [34] J .Mann. Secondary metabolism. Second edition, 1987, Clarendon press, Oxford, p.374
- [35] H Lamendin. Huiles essentielles en diffusion atmosphérique. Chir. Dent. Fr 2004; 1185 : 78-80.
- [36] A Rafi., U S Tasneem., A. Ashfaq The essential oils. Hamdard Medicus, 1995; XXXV(1): 108.
- [37] F.Couic-Marinier, A. Lobstein Les huiles essentielles gagnent du terrain à l'officine. Actualités pharmaceutiques 2013; 52 (525) : 18-21.
- [38] Agence Française de Sécurité Sanitaire des produits de santé (AFSSAPS).
- [39] GV. Bego Connaître l'essentiel sur les huiles essentielles. Ed. MDB 2003.
- [40] J. Bruneton Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. 1999, 3<sup>ème</sup> édition, Ed. TEC et DOC, Paris.
- [41] J.K., Chalchat L. P Carry., C., Menut G., Lamaty R Malhuret. and J. Chopineau Correlation between chemical composition and antimicrobial activity. VI. Activity of some African essential oils. J. Essent. Oil Res. 1997; 9: 67-75.
- [42] G Schwedt. Méthodes d'analyse. 1993, Ed. Flammarion.
- [43] M Caude. et A Jardy. Méthodes chromatographiques. Base documentaire : Techniques d'analyse. 1996. Référence : P1445.
- [44] J. Paolini Caractérisation des huiles essentielles par cpg/ir, cpg/sm-(ie etc) et rmn du carbone-13 de cistus albidus et de deux asteraceae endemiques de corseThèse de doctorat. 2005.
- [45] C.L Audigie., G. Dupon et F. Zonsgain Principes des méthodes d'analyse biochimique. T1, 2ème ED. Doin, Paris, 1995, p. 44.
- [46] H Günther., La spectroscopie de RMN. Principes de base, concepts et applications de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone-13 en chimie, Ed Masson, Paris, 1994.
- [57] N. Platzer Application de la RMN à la détermination des structures. Base Documentaire, Techniques d'analyse, Référence : P1092, 2002.
- [58] F Couic-Marinier., A. Lobstein Mode d'utilisation des huiles essentielles. Actual pharm 2013; 52 (525) : 26-30.
- [50] , A., SivropoulouPapanikolaou E., et al. Antimicrobial and cytotoxic activities of origanum essential oils. J Food Chem1996; 44: 1202-5.
- [51] W., D YChaouki Leger., J Eljastimi., JL Beneytout., M. Hmamouchi Antiproliferative effect of extracts from Aristolochia baetica and Origanum compactum on human breast cancer cell line MCF-7
- [52] , S. InouyeLaboratory evaluation of gaseous essential oils (Part 1). Int J Aromather 2003; 13 (2-3): 95-107.

- [53] , P Franchomme., D., Péroël et *al.* L'aromathérapie exactement. 1990, R. J. Editeur.Limoges.
- [54] C. Marangoni, P. Stephanelli, J. Chem.Soc. 25 (1972) 116.
- [55] M.A. Quraishi, Corrosion, Paper No. 04411 (2004).
- [56] K. Pravinar, A. Hussein, G. Varkey, G. Singh, Transaction of the SAEST, 28 (1993) 8.
- [57] S Subhashini, J. Camel Pract. Res. 11 (2004) 27.
- [58] M. Bouklah, B. Hammouti, Electrochim. Acta, 24 (2006) 457.
- Inhibitors and Inhibition in Corrosion Inhibitors by C.C. Nathan (ed.) NACE (1973).



## Introduction :

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide sans et avec l'addition de l'extrait aqueux sera évalué en utilisant la méthode gravimétrie et la technique électrochimique. Lors de cette étude expérimentale, le système (métal / solution) considérée est composé par :

- Une électrode en acier au carbone (C38).
- Un milieu acide chlorhydrique 1 M.

La vitesse de corrosion peut être déterminée par plusieurs méthodes classiquement utilisées par les expérimentateurs. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode la plus simple : Méthode gravimétrie (perte de masse). Puis, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $E_a$ ) à partir des isothermes d'adsorption. L'effet de la température sur l'inhibition de la corrosion de cet acier en présence de l'inhibiteur a été également étudié.

### III.1. Matériel et méthodes :

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

#### III.1.1. Matériel végétale :

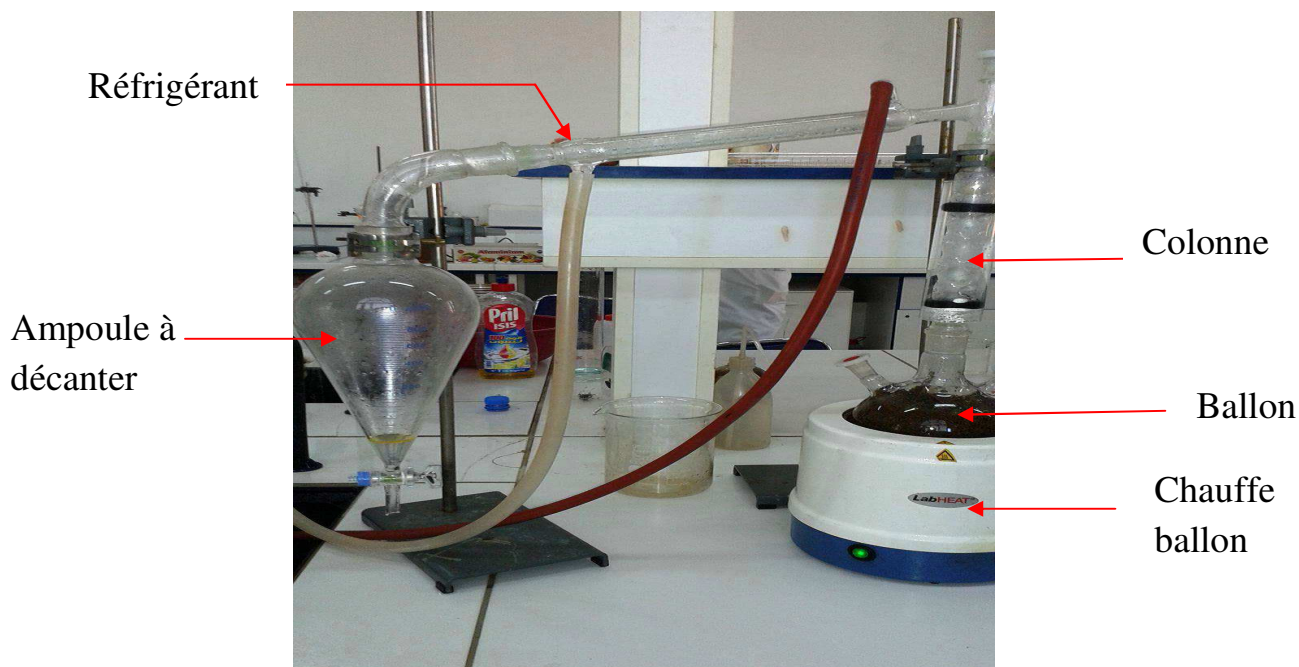
Les échantillons de la plante *Artemisia Judaica* (AJ) ont été ramenés de la région d'Ahggar de la wilaya de Tamanrasset comme montre la figure.III.1.



**Figure.III.1** : Plante *Artemisia judaica* (AJ).

### III.1.2. Extraction des huiles essentielles :

L'extraction des huiles essentielles d'*Artemisia Judaica* a été effectuée par Hydro-distillation dans un appareil de type Clevenger (figure. III.2). Avant l'emploi, l'appareil a été nettoyé à l'acétone puis rincé à l'eau distillée afin d'éliminer les poussières et les graisses probablement présentes dans l'appareil afin d'éviter toute contamination de l'huile au cours de l'extraction.



**Figure.III.2.** Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles de *Artemisia Judaica* par la méthode de l'hydro-distillation.

On a introduit 60 g de la plante et ajouté 350 ml d'eau distillée dans un ballon de 500 ml surmonté d'une colonne de 60 cm de longueur reliée à un réfrigérant pendant 3h. La récupération de l'huile se fait à l'aide d'une ampoule à décanter comme montre la figure III.3.



**Figure III.3 :** Ampoule à décanter contient le produit récupéré

L'huile essentielle extraite de notre plante figure III.4 a été stockée à 25 °C dans un tube à essai à l'obscurité en présence de sulfate de magnésium anhydre à l'abri de la lumière.



**Figure III.4 :** l'huile essentielle extraite d'Artemisia judaica.

### 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<sub>HE</sub> :** masse de l'huile essentielle extraite en (g).

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

$$R(\%) = \frac{5.48g}{792g} \times 100 = 0.69\%$$

Le rendement en HE de l'Artemisia Judaica égale à 0,69%.

### III.1.4. 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.1 :** Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique)

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

L'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode par différents abrasifs (1200, 800, 400), suivie d'un rinçage à l'eau distillée, puis dégraissée dans l'acétone, et séché. La solution corrosive est une solution aqueuse de HCl1M, le pH et la température du milieu sont maintenus respectivement à 2 et à 25°C.

### III.1.5. Préparation des solutions :

La solution corrosive est une solution d'acide chlorydrique 1M (avec ou sans inhibiteur) obtenue par dilution à partir de l'acide commercial concentré à 37% . La gamme de concentrations utilisée pour l'inhibiteur varie de 0,5 g à 3 g/l. Cette gamme de concentrations a été déterminée après étude de la solubilité de l'inhibiteur dans le milieu corrosif.

### III.1.6. Mode de préparation de l'extrait:

Dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé la méthode la plus simple de préparation de l'extrait de Artemisia Judaica : la macération durant la partie expérimentale.

### III.1.6.1. Macération [1]:

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



**Figure III.5** : méthode de macération

Dans la première approche qui est plus classique, consiste à réaliser un criblage des principales familles chimiques présentes dans la plante de l'*Artemisia Judaica* et à réaliser des tests biologiques préliminaires sur les extraits bruts. Ces extraits naturels contiennent, en effet, de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins, ...). La deuxième approche, consiste à étudier l'évaluation des propriétés

inhibitrices des huiles essentielles de l'armoise Judaica vis-à-vis la corrosion de l'acier C38 dans un milieu de HCl1M durant différents temps d'immersion

### III.2.Synthèses de la phytochimie qualitative :

Le screening phytochimique est le moyen indispensable pour mettre évidence la présence des groupes de la famille chimique présente dans une drogue donnée.

Toutefois, 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:

Réaction très positive +++

Réaction moyennement positive ++

Réaction louche +

Réaction négative –



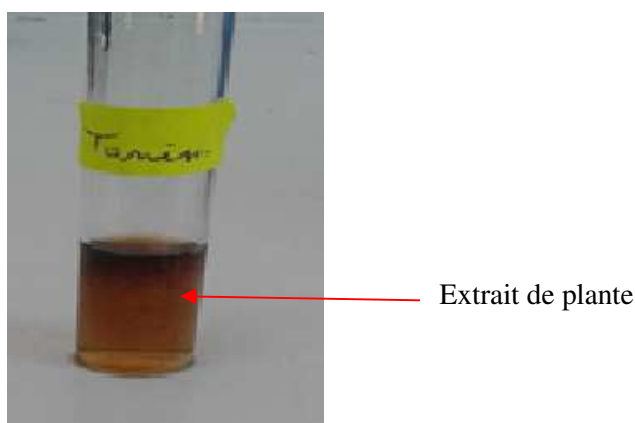
**Figure III.6 :** la plante en poudre

#### III.2.1. Tanins :

On appelle communément « Tanins » des substances d'origine végétale ,non azotées de structure polyphénolique ,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. Dans les plantes, les tanins existent à l'état de complexes, les tannoides; certains combinés à des sucres sont dénommés tanosides.

Nous avons introduit dans un tube à essai 1g de plante puis nous avons ajouté 1 ml d'une solution aqueuse d'éthanol (10 ml) 1% et après filtration on a rajouter quelques gouttes d'une solution  $\text{FeCl}_3$  1%. En présence des tanins, il se développe une coloration verdâtre.



**Figure III.7 :** Mise en évidence des tannins.

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

### III.2.2 Saponosides:

Les saponines sont généralement connues comme des composés non-volatils, tensio-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[2].

Pour confirmer la présence des saponosides, nous avons ajouté dans un erlenmeyer 80 ml d'eau distillée bouillante + 2g de plante + chauffage pendant 30 min et après la filtration + le refroidissement, on fait une agitation vigoureuse dans le sens de tube à essai de sorte qu'on a observé une mousse qui indique la présence des saponines.



**Figure III.8 :** Mise en évidence des saponines.

La figure III.6 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.2.3. Flavonoïdes :**

Le terme flavonoïde provenant du latin « flavus », signifiant « jaune », désigne une très large gamme de composés naturels appartenant à la famille des polyphénols. Ils sont considérés comme des pigments quasiment universels des végétaux. Ils sont des substances généralement colorés très répandues chez les végétaux. On est trouvé 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.

Nous avons appliqué une macération pendant 24h pour 1g de plante +15 ml de HCl 1%. Et après filtration nous avons récupéré 10 ml de filtrat est lui rendu basique avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  puis On a observé l'apparition d'une couleur jaune claire dans la partie supérieure de tube qui indique la présence des flavonoïdes comme montre la figure III.7.





**Figure III.9 :** Mise en évidence des flavonoïdes

### III.2.4 Alcaloïdes:

Les alcaloïdes sont des substances d'origine biologique et le plus souvent végétale (ils sont rare dans le règne animal) des substances azotées, à réactions alcalines (Alcaloïde + Acide  $\rightarrow$  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 [2].

Deux réactifs sont utilisés : réactif de Mayer et réactif de Wagner qui sont préparés comme suit : **Réactif de Mayer** : 5 g de KI et 1,36 g de  $\text{HgCl}_2$  solubilisés dans 100 ml d'eau distillée [3]. 2

**Réactif de Wagner** : 2 g de KI et 1,27g d'I solubilisé dans 100 ml d'eau distillée [3]. Ce test se fait par ajout de quelques gouttes de chaque réactif, dans un tube à essai qui contient le filtrat de 5g de plante + 15 ml de l'Acide sulfurique 2% pendant 30 min L'apparition d'un précipité blanc jaunâtre indique la présence des Alcaloïdes



**Figure.III.10** : Mise en évidence des alcaloïdes

Nous n'avons pas observé l'apparition d'un précipité blanc jaunâtre de sorte que ce test est négatif.

### III.2.5. Stérol et terpènes :

**Stérol** : Un stérol est un lipide possédant un noyau de stérane dont le carbone 3 est porteur d'un groupe hydroxyle. Les stérols sont considérés comme une sous-classe des stéroïdes.

#### Les terpènes :

Les **terpènes** sont une classe d'hydrocarbures, produits par de nombreuses plantes, en particulier les conifères. Ce sont des composants majeurs de la résine et de l'essence produite à partir de résine. Les terpènes sont des métabolites secondaires qui se rencontrent également chez les Métazoaire phéromone et hormone ses qui terpéniques des Hexapodes, di terpènes d'organismes aquatiques (Cnidaire, éponges)).

Nous avons introduit 5g de plante +210 ml d'éther de pétrole +filtration et évaporation puis on à ajouter au résidu obtenu 0.5ml d'acide acétique +0.5ml de chloroforme +1ml d'acide sulfurique concentré .

Nous avants introduit 210 ml 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 y a l'apparition d'un cercle violet ou marron puis il devient gris, la présence des stérols et terpène.



**Figure III.11 :** Mise en évidence des stérols et terpènes

La figure III.9 montre l'apparition de la couleur marron que le gris ce qui confirme la présence des stérols et terpène

Les résultats obtenus par les tests de la phytochimie effectués sur la plante de *Artemisia Judaica* ont été récapitulés sur le Tableau III.2

**Tableau III.2 :** Criblage photochimiques de l'extrait de la plante *Artemisia judaicca*

Test	Extrait de l' <i>Artemisia judaicca</i>
<b>Tanins</b>	++
<b>Saponisides</b>	++
<b>Flavonoïdes</b>	++
<b>Alcaloïdes :</b> Test 1	- -
Test 2	- -
<b>Stérol et terpènes</b>	++

D'après le tableau III.2 nous remarquons que l'extrait de la plante de *Artemisia judaicca* est riche en quantités importantes de substances organiques azotés et parfois oxygénés. Ces substances généralement sont hétérocycliques aromatiques tel que : Tanins, Saponosides, Flavonoïdes et stérol et terpènes

pour cette raison sur laquelle, on a utilisé l'extrait ou leur huile essentielles comme un inhibiteur de corrosion dans des milieux agressifs.

### III.3. Application de l'huile essentielle de plante de l'*Artemisia Judaica* comme un inhibiteur de corrosion

#### III.3.1. 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 cm<sup>2</sup> (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.3.2. Dispositif expérimental de corrosion

Pour des tests de corrosion, nous avons conçu un dispositif expérimental de corrosion comme montre la figure III.12. Les échantillons sont placés sur un support non métallique et immergés pendant un temps bien défini dans la solution de HCL 1M, de volume 100 ml aérée, non agitée et avec différentes température du milieu.

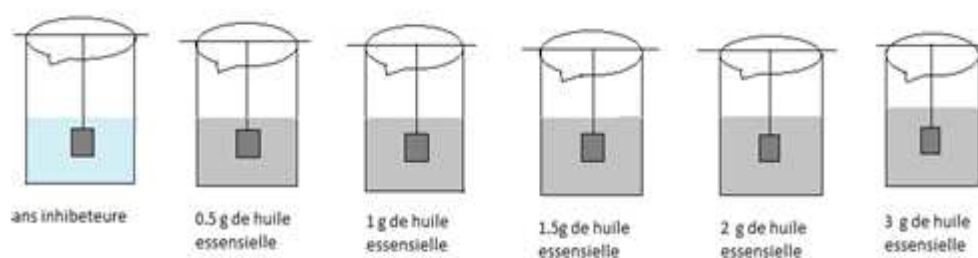


Figure III.12: Dispositif expérimental de corrosion.

### III.3.3. Résultats expérimentaux :

#### III.3.3.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier

La vitesse de corrosion de l'acier au carbone sans et avec l'huile essentielle de l'*Artemisia Judaica* est calculée à partir des mesures de perte de masse avant et après un temps d'immersion dans un milieu acide (HCl 1M)

Pour des raisons de reproductibilité, les mesures de perte de masse sont répétées trois fois pour chaque échantillon dans un nouveau milieu. Le tableau III.3 représente les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier ( $V_{cor}$  en  $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ ) à différentes concentrations de l'huile essentielle (*Artemisia Judaica*) durant le temps d'immersion

( $t_{im}=1\text{h}, 2\text{h}, 4\text{h}$  et  $6\text{h}$ ).

Les valeurs sur le tableau III.3 montrent que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de concentration de l'huile essentielle indiquant une bonne propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl1M.

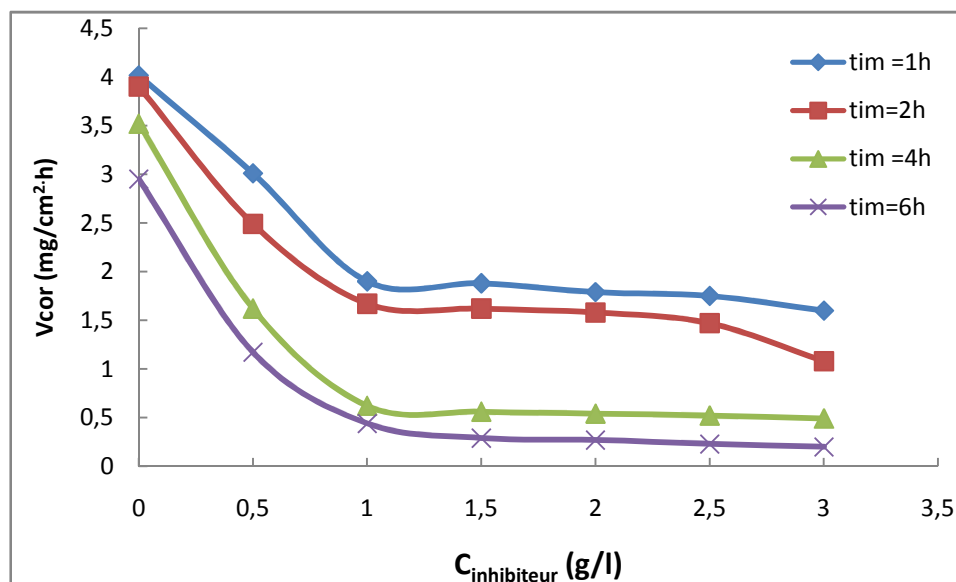
Donc l'adsorption de notre l'huile sur la surface augmente avec la concentration et empêchant la dissolution de l'acier.

On déduit aussi que la vitesse de corrosion se stabilise à partir de la concentration de 1 g/l d'huile essentielle d'*Artemisia Judaica* et après de cette concentration prend des valeurs constantes à chaque temps d'immersion.

**Tableau III.3:** Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile essentielle de l'*Artemisia Judaica* à différentes concentrations et en fonction du temps d'immersions dans la solution de HCl1M à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

$C_{inh}$ (g/l)	$t_{im}= 1 \text{ h}$	$t_{im}= 2 \text{ h}$	$t_{im}= 4\text{h}$	$t_{im} =6\text{h}$
	<b>V (<math>\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}</math>)</b>			
0	4,015	3,9	3,52	2,95
0,5	3,01	2,49	1,62	1,172
1	1,9	1,67	0,62	0,44
1,5	1,88	1,62	0,56	0,29
2	1,79	1,58	0,54	0,27
2,5	1,75	1,47	0,52	0,23
3	1,6	1,08	0,49	0,2

L'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile essentielle de l'Artemisia judaica et en fonction du temps d'immersion (1h,2h,4h et 6h) dans le milieu HCl 1M est illustrée sur la figure III.13



**Figure III.13:** Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'HE de l'Artemisia Judaica en fonction du temps d'immersion (1h, 2h, 4h et 6h) dans HCl 1M et à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

Dès qu'on ajoute de l'huile essentielle dans le milieu corrosif à des faibles concentrations pour des temps d'immersion différents la vitesse de corrosion diminue.

On peut conclure qu'une grande quantité de l'huile essentielle s'adsorbe en premier temps. La vitesse de corrosion diminue petit à petit avec l'augmentation de la concentration jusqu'à une concentration de 1g/l de l'huile d'AJ prend une valeur quasi constante durant l'augmentation de la concentration. La diminution de la vitesse indique que l'adsorption d'huile sur la surface de l'acier forme une couche protectrice et empêchant la dissolution de l'acier.

### III.3.3.2. 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 le temps d'immersion dans HCl 1M (1h,2h,4h et 6h) sont représentées dans le tableau III .4.

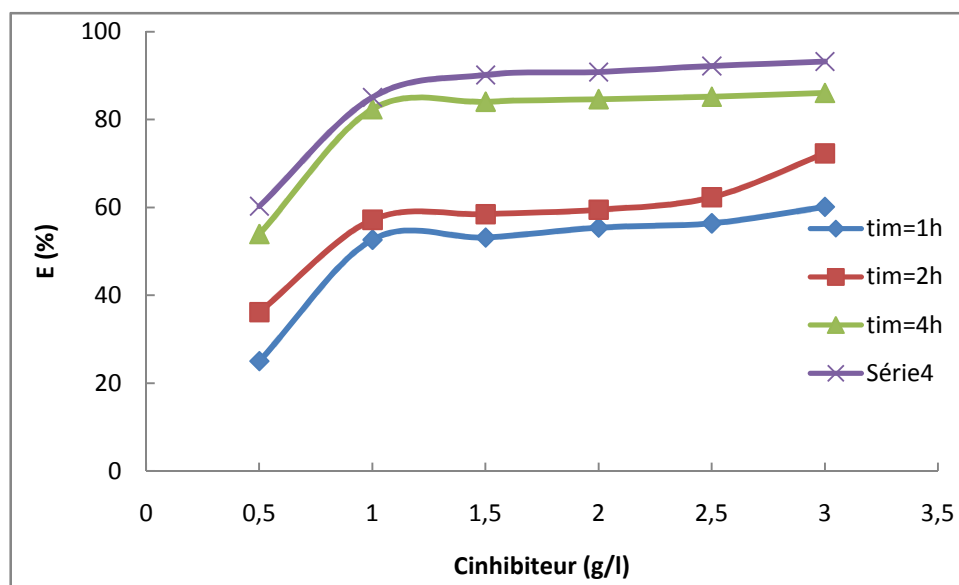
**Tableau III.4 :** Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'HE de l'Artemisia Judaica en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M à T= 25°C.

C <sub>inh</sub> (g /l)	t <sub>im</sub> = 1 h	t <sub>im</sub> = 2 h	t <sub>im</sub> = 4 h	t <sub>im</sub> = 6 h ‘
	E (%)			
0,5	25,03	36,15	53,97	60,27
1	52,68	57,18	82,39	85,08
1,5	53,17	58,46	84,09	90,17
2	55,42	59,49	84,66	90,85
2,5	56,41	62,31	85,23	92,20
3	60,15	72,31	86,08	93,22

On observe que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente en fonction de la concentration de l'huile essentielle pour tous les temps d'immersion, et on observe aussi que l'augmentation de l'efficacité est liée par le temps d'immersion.

On déduit à partir de ces résultats que l'efficacité inhibitrice se stabilise à partir une concentration de 1g/l pour les quatre temps d'immersion.

La variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile d'Artemisia Judaica pour chaque temps d'immersion dans HCl 1M est présenté sur la figure III.14.



**Figure III.14:** Évolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'HE de l'Artemisia Judaica en fonction du temps d'immersion (1h et 2h, 4h et 6h) dans HCl 1M à T=25°C.

A partir de ces courbes, on observe que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente avec la concentration d'ajout de l'huile essentielle dans la solution pour tous les temps d'immersion, atteint une valeur maximale d'ordre 85 % et de 91 % pour une concentration de huile de 1g/l et après de cette concentration elle se stabilise.

### III.3.3.3. 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 : [4].

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

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



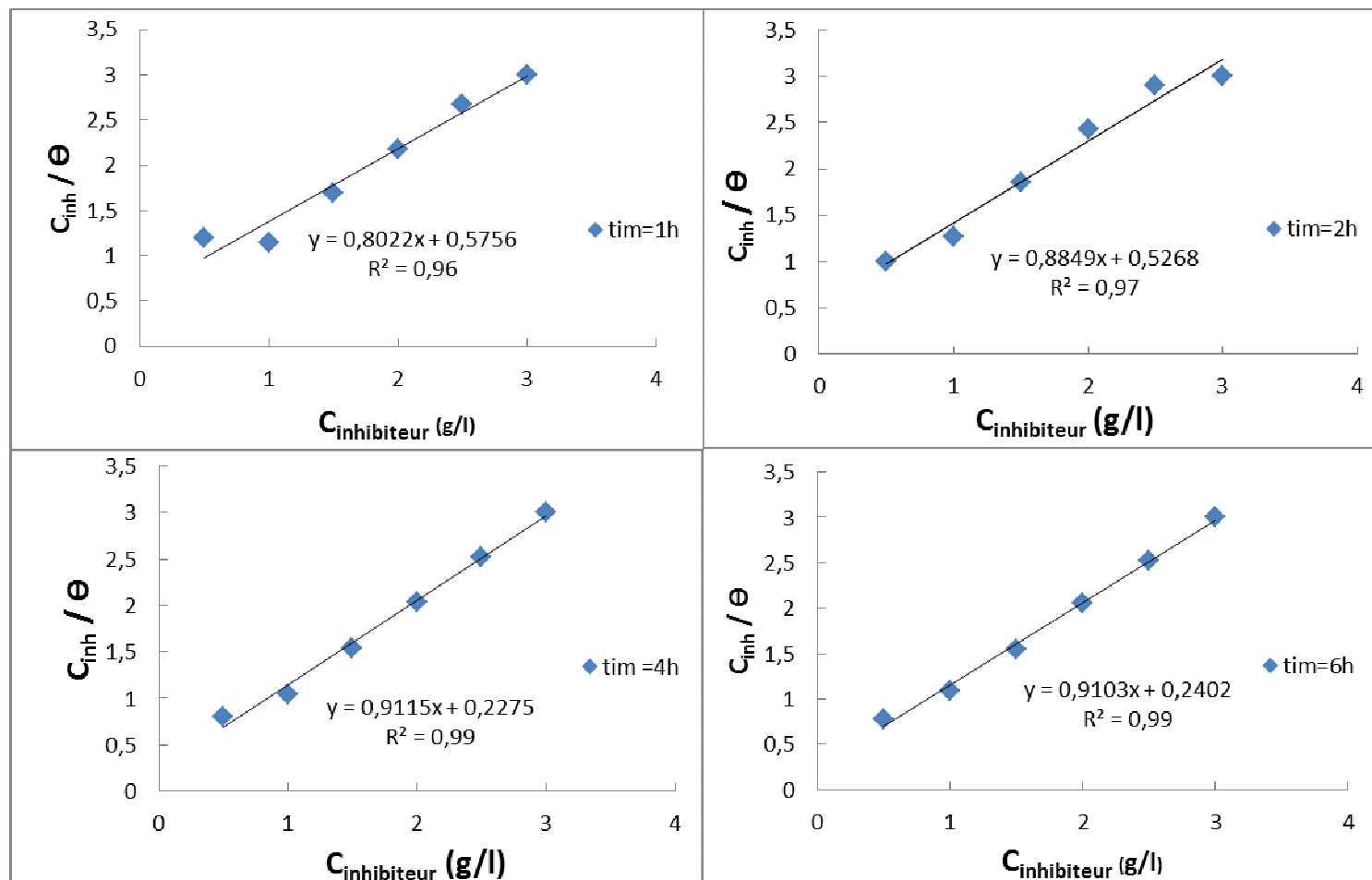
Cette isotherme est basée sur trois hypothèses: l'adsorption ne peut pas procéder au-delà d'une monocouche, tous les emplacements sont égaux et enfin les capacités d'adsorber une molécule sont indépendantes de l'emplacement voisin occupé. L'équation peut être réécrite sous la forme linéaire:

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

Où  $C_{inh}$  est la concentration d'inhibiteur,  $K$  est une constante d'adsorption et  $\theta$  : taux de couvrement. 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,  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  est calculée à partir de la constante d'adsorption d'équilibre : [5].

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

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



**Figure III.15:** Évolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'HE de l'*Artemisia Judaica* en fonction du temps d'immersion (1h et 2h, 4h et 6h) dans HCl 1M à  $T=25^\circ\text{C}$ .

Les graphes de  $\frac{C_{\text{inh}}}{\theta}$  en fonction de la concentration de l'huile essentielle pour chaque temps d'immersion montrant que l'adsorption de l'huile essentielle dans la solution de l'acide chlorhydrique 1M sur les surfaces de l'acier au carbone obéit à une isotherme d'adsorption de Langmuir confirmant la validité du modèle choisi pour le domaine de températures choisi. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono-couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte. Ces droites donnent les valeurs  $1/K$  et à partir de ces valeurs, on déduit les valeurs de  $K$ .

Les valeurs de l'énergie libre de l'adsorption ( $-\Delta G^\circ$ ) ads à différents temps d'immersion dans la solution sans et avec l'huile essentielle sont calculées à partir des valeurs de K et sont représentées sur le tableau III.5.

**Tableau III.5** : Paramètres thermodynamique de l'adsorption ( $\Delta G^\circ_{ads}$ ) de l'huile essentielle de l'Artemisia Judaica sur la surface de l'acier à différentes concentrations. Temps d'immersion dans HCl 1M (1h ,2h, 4h et 6h) à 25 °C.

Inhibiteur	$t_{im}$ (h)	K (l/g)	$-\Delta G^\circ_{ads}(kJ.mol^{-1}.K^{-1})$
Huile essentielle de l'Artemisia	1	1,74	11,32
	2	1,9	11,54
	4	4,39	13,62
	6	4,16	13,48

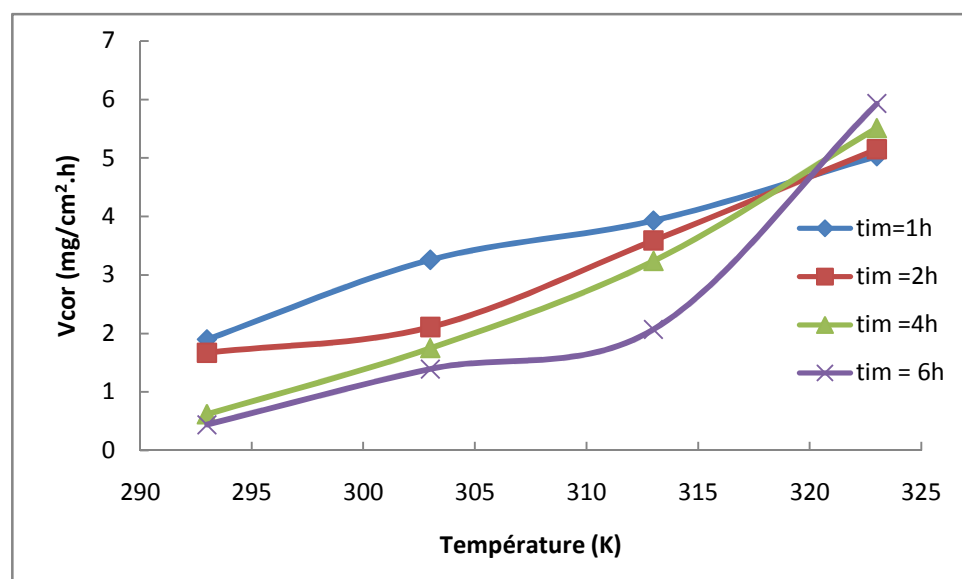
Les valeurs négatives de  $\Delta G$  d'adsorption de l'huile essentielle (tableau III.5) indiquent que l'adsorption sur la surface de l'acier est spontanée.

Ces valeurs indiquent que la fixation des molécules de l'huile sur la surface de l'acier au carbone, généralement se fait par l'interaction électrostatique formant une couche adhérente insoluble et protectrice et montrent aussi que la physisorption est plus dominante que la chimisorption de l'huile sur la surface de l'acier au carbone.

### II.3.4.Effet de la température du milieu sur la couche adsorbée

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 298 à 323 K pendant une durée d'immersion bien définie (1h ,2h est 4h ; 6h) dans l'acide chlorhydrique de concentration égale à 1M.

Les valeurs de la vitesse d'attaque de notre échantillon en fonction de différentes températures sont représentées dans la figure III. 16.



**Figure III.16:** Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence l'HE de l'Artemisia à différents temps d'immersion ( $t_{im} = 1h, 2h, 4h$  et  $6h$ ).

On a étudié l'effet de l'augmentation de température du milieu HCl 1M sur les propriétés anticorrosion de l'acier pour une concentration (1g/l) de l'huile essentielle avec tous les temps d'immersion pris.

On remarque que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation la température du milieu bien qu'on ajouté une quantité de l'huile essentielle de concentration (1g/l) dans le milieu corrosif.

On déduit que la couche protectrice formé sur la surface de l'acier par l'adsorption de l'huile est détruite et n'est pas résistante avec l'augmentation de la température c'est-à-dire, cette couche n'a pas pu maintenir la protection contre la corrosion permettant d'avoir une attaque sur la surface de l'acier et une perte de masse par sa dissolution dans HCl1M.

III.3.5.1. 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).

$$\log(V_{corr}) = \log(K) - \frac{E_a}{2,303 T} \quad \text{III.6}$$

$V_{corr}$  : 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  $\text{J.mol}^{-1}$ .

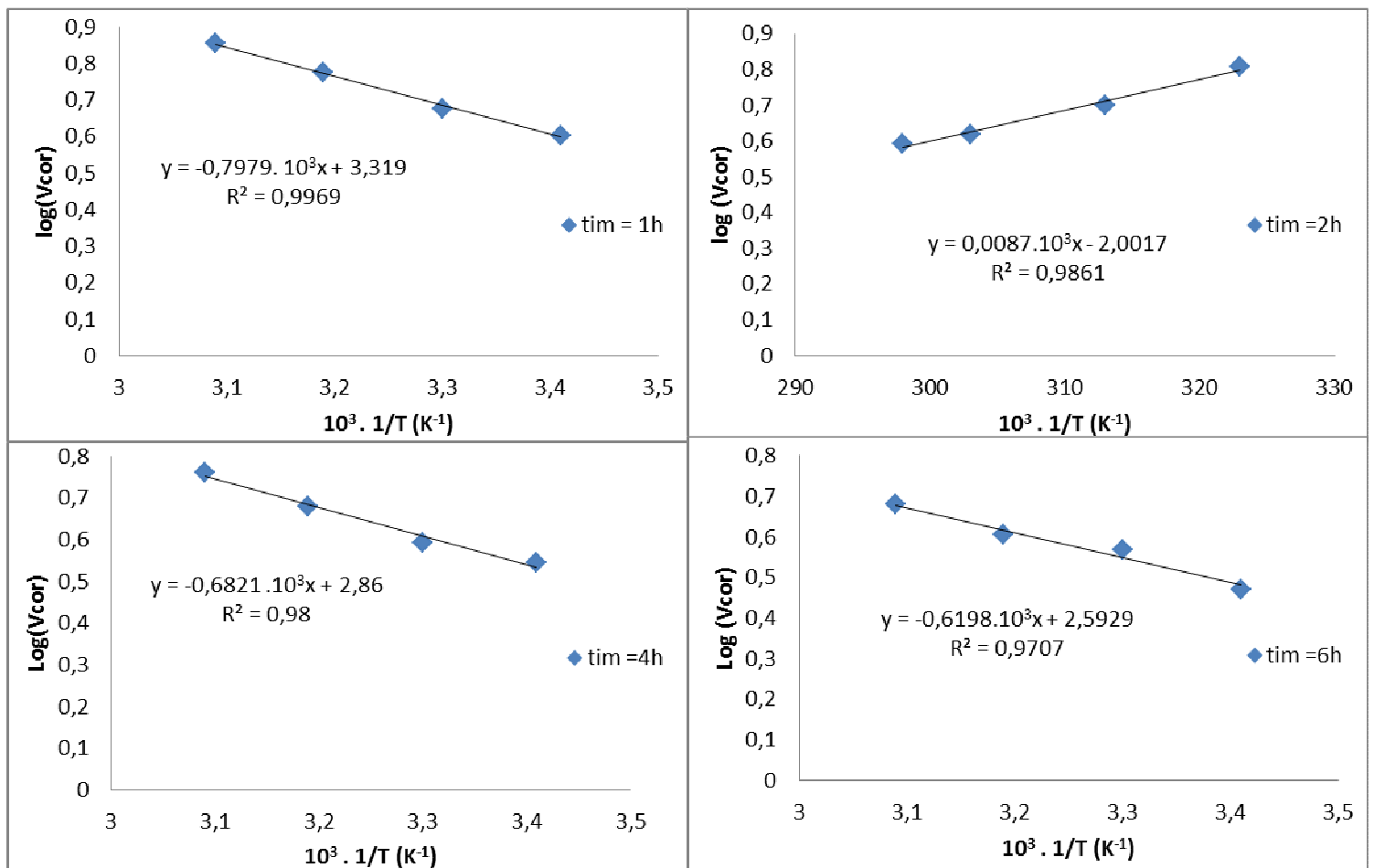
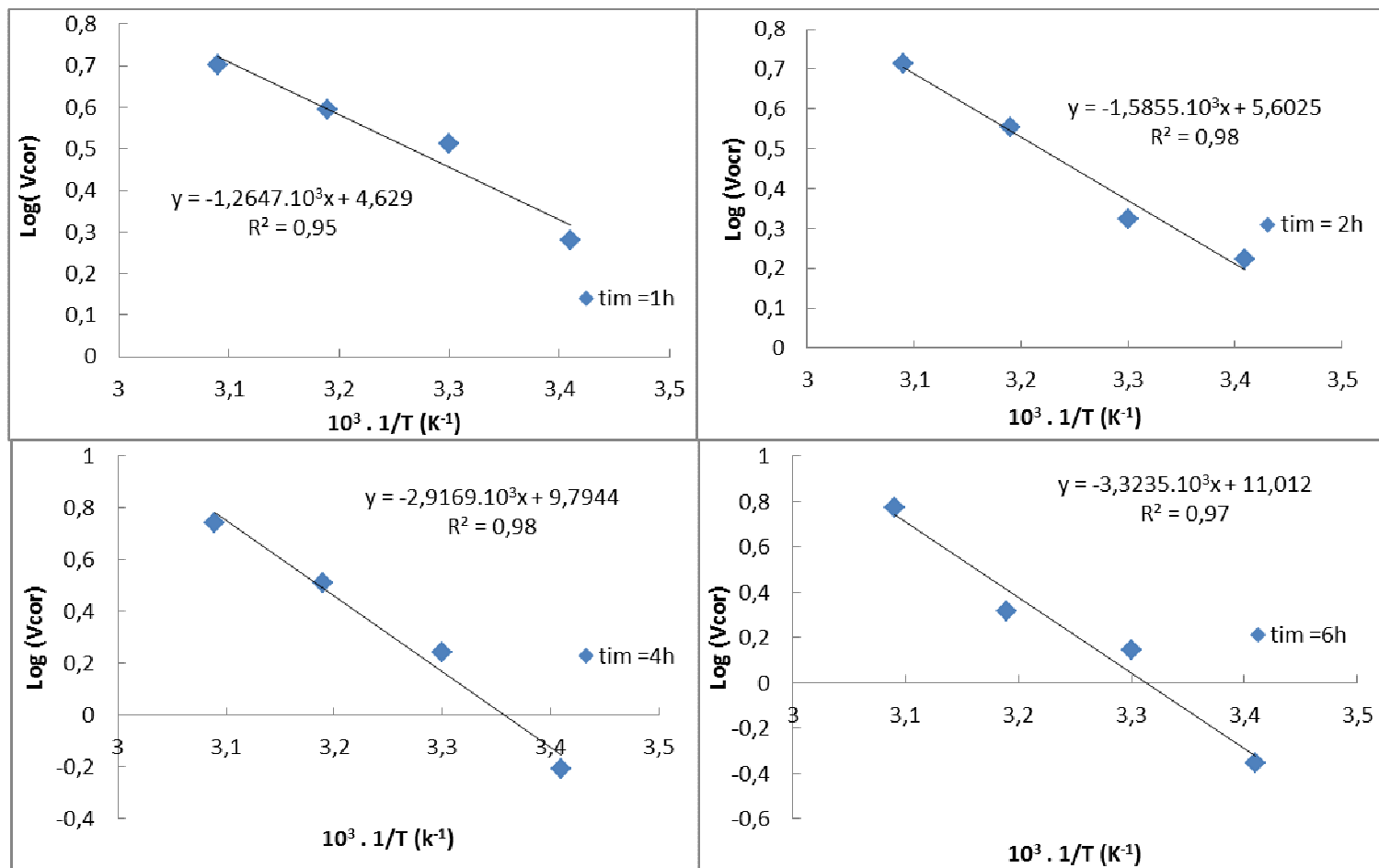


Figure III.17.a : Droites d'Arrhenius de la dissolution de l'acier dans HCl1M à différentes températures en absence de l'huile essentielle de l'Artemisia Judaicca à différents temps d'immersion



**Figure III.17.b :** Droites d'Arrhenius de la dissolution de l'acier dans HCl 1M à différentes températures en présence de l'huile essentielle de l'Artemisia Judaica à différents temps d'immersion.

Le tracé log (Vcor) en fonction de l'inverse de la température de la solution de HCl 1M sans et avec l'ajout de l'huile essentielle de AJ donne une droite linéaire comme montre la figure III.17. La pente de cette droite donne la valeur de  $-\frac{E_a}{2,303 R}$ .

Les valeurs d'énergies d'activation ( $E_a$ ) sont calculées à partir des pentes des droites d'Arrhenius (Figure III.17. a, b). Les valeurs obtenues sont présentés sur le tableau III.6

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

	Temps d'immersion (h)	$E_a$ (KJ .mol <sup>-1</sup> )
<b>Sans HE de l'Artemisia Judaicca</b>	1	6,63
	2	0,07
	4	5,67
	6	5,15
<b>Avec HE de l'Artemisia Judaicca</b>	1	10,51
	2	13,19
	4	24,25
	6	27,63

A partir de ces résultats, on remarque que les valeurs de l'énergie d'activation de dissolution de l'acier au carbone en absence de l'huile sont inférieures à celles en présence dans l'acide HCl 1M. On remarque que aussi que la valeur de  $E_a$  augmente avec le temps d'immersion dans la solution avec l'ajout de l'huile.

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence ( $E_{ai}$ ) ou non ( $E_a$ ) [4]. 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 [5].

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 [6].

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

Donc l'adsorption de l'huile se fait par physisorption (des liaisons faibles) conduisant à dire qu'il y a une interaction électrostatique entre l'acier et les molécules de l'huile sur la surface de l'acier.

### III.3.6.1. 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

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

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

$\Delta H_{ads}$  : l'enthalpie d'adsorption ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ );

$\Delta S_{ads}$  : l'entropie d'adsorption ( $\text{J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;

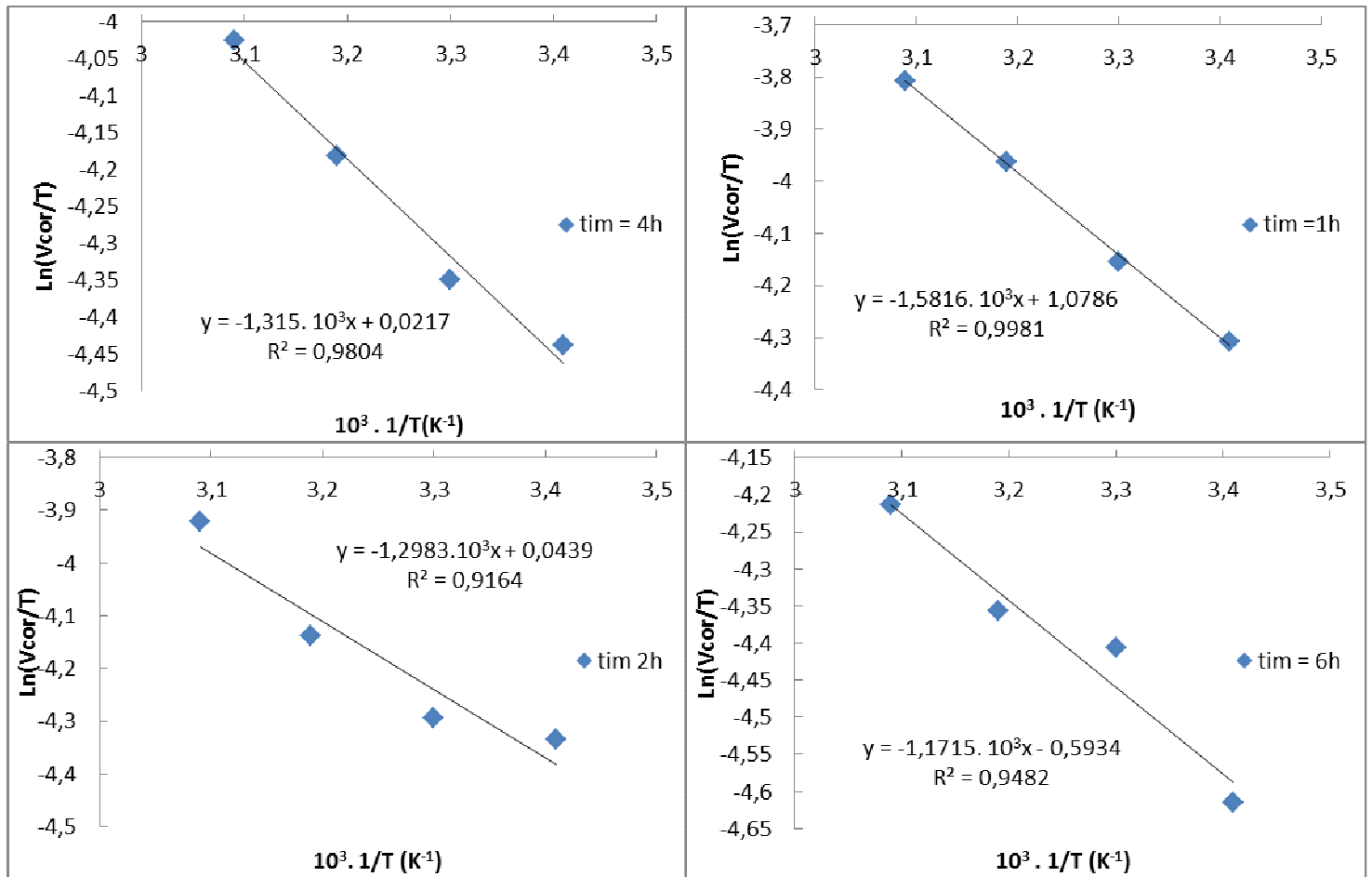
R: Constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;

T : température du milieu (K) ;

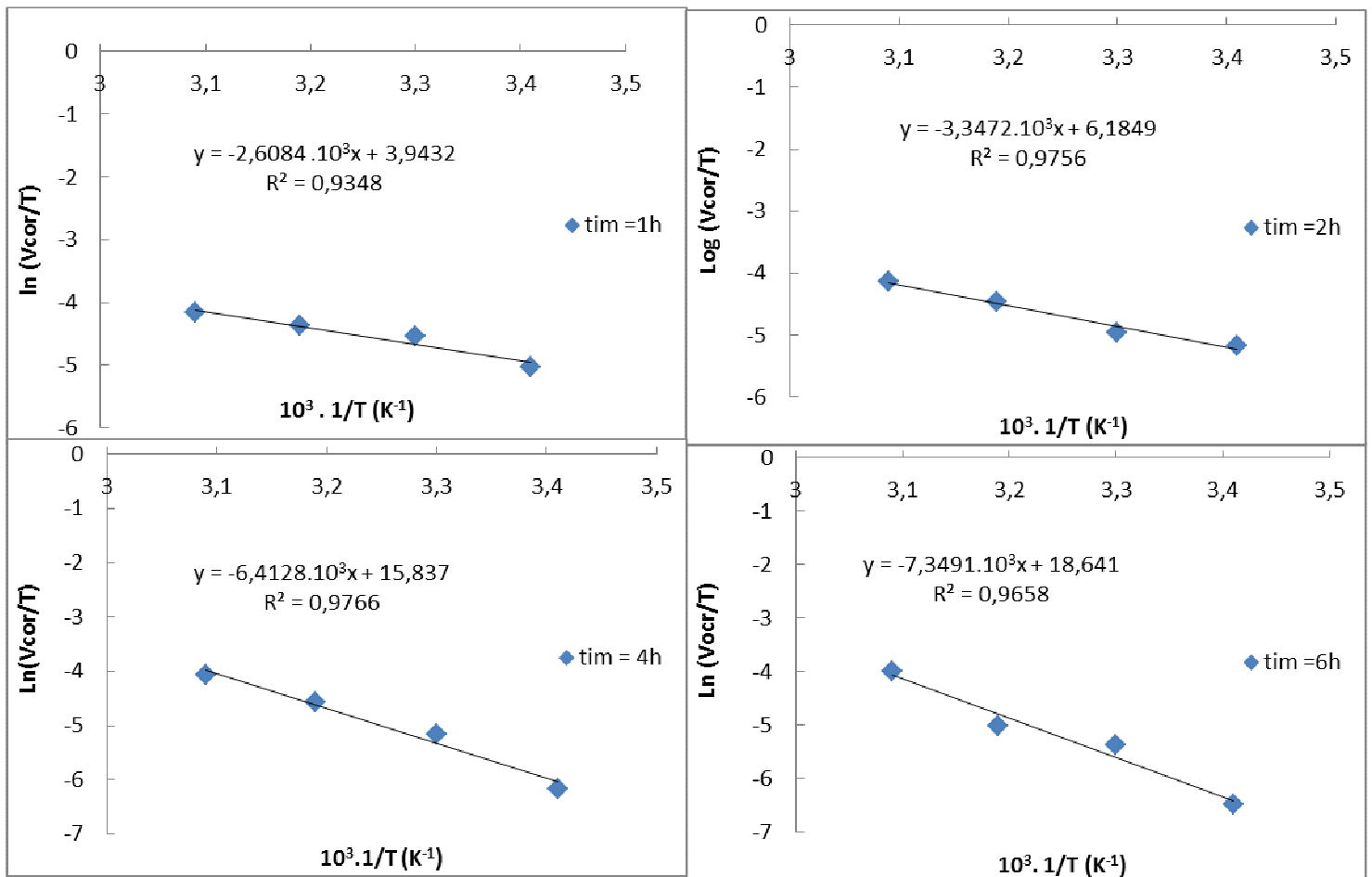
N : nombre d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ molécule} \cdot \text{mole}^{-1}$ ) et

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





**Figure III.18.a** : Variation de Ln (Vcor/T) en fonction de l'inverse de la température en absence de l'huile essentielle à différents temps d'immersion (tim=1h, 2h, 4h et 6h).



**Figure III.18.b:** Variation de  $\ln(V_{cor}/T)$  en fonction de l'inverse de la température en présence de l'huile essentielle à différents temps d'immersion ( $t_{im}=1h, 2h, 4h$  et  $6h$ ).

Les figures III.18 (a, b) illustrent la variation du  $\ln(V_{cor}/T)$  en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et avec l'ajout de l'huile essentielle de l'Artemisia Judaica(1g/l).

Les droites obtenues ont une pente égale à  $-\left(\frac{\Delta H_{ads}}{R}\right)$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{-\Delta H_{ads}}{R}$ .

A partir de ces droites on peut calculer les valeurs de  $\Delta H_{ads}$  et de  $\Delta S_{ads}$ .

Les valeurs des enthalpies  $\Delta H_{ads}$  et des entropies  $\Delta S_{ads}$  sont récapitulées sur le tableau III.6.

**Tableau III.7 :** Paramètre thermodynamique ( $\Delta H_{\text{ads}}$  et  $\Delta S_{\text{ads}}$ ) en absence et en présence l'HE de l'Artemisia Judaica sur la surface de l'acier à différentes températures.

	Temps d'immersion (h)	$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ (J mole <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup> )
<b>Sans HE de l'Artemisia Judaica</b>	1	10,93	197,36
	2	13,15	188,57
	4	10,79	197,17
	6	9,74	192,60
<b>Avec HE de l'Artemisia Judaica</b>	1	21,68	164,75
	2	27,83	146,12
	4	53,32	65,87
	6	61,10	42,56

Les valeurs très élevées et négatives de  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  montrent que la surface de l'acier dans l'acide sans l'huile s'est chargée positivement par des ions de l'hydrogène, mais ces derniers se déposent en désordre.

La valeur de  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  diminue en fonction du temps d'immersion lorsqu'on immerge l'acier dans la solution HCl 1M avec l'huile essentielle d'AJ, montrant que la surface de l'acier s'est chargée par les molécules de l'huile au lieu par des ions d'hydrogène, et cette adsorption est moins en désordre.

Les valeurs positives de  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  montrent que le processus de l'adsorption sur la surface de l'acier avec ou sans huile est endothermique, et plus élevée à des temps élevés d'immersion dans la solution ajoutée de l'huile.

L'augmentation de l'enthalpie d'adsorption correspond à une diminution de la dissolution du métal.

La valeur élevée et négative de l'entropie standard  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  en présence de l'huile essentielle, traduit une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées [7].

Les données thermodynamiques confirment que le processus est la physisorption d'huile essentielle sur la surface de l'acier au carbone en milieu corrosif.

### Références bibliographique :

- [1] J. Volak, J. Stodola, Planets medicinal, Gründ.
- [2] I.E .Gilderne, F.R. Hoffman. «Les huiles essentielles ». Tome I, edition schemmal. (1912).
- [3] Bruneton, 1999.
- [4]: A. Singh, I. Ahamad. V. K. Singh. M. A. Quraishi, J Solid State Electrochem, 15 (2011)  
1087–1097.
- [5]: S.Y. WANG WU J.H., F. SHYUR L. H. KUO L. and S.T. CHANG,  
Antioxidant  
activity of Abietane-Type Diterpenes from heartwood of *Taiwania cryptomerioides* Hayata,  
Holzforschung, (2002), 56.
- [6]: L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, Metallic Corrosion Inhibitors,  
Pergamon  
Press, New-York, (1960). 196.
- [7] S. Sankarapavinasam, F. Pushpanaden, M.F Ahmed., Corros. Sci. 32 (1991)  
193.

## **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail est étudié les propriétés d'un nouveau inhibiteur de corrosion dit inhibiteur vert (huile essentielle). Cet inhibiteur est non toxique et biodégradable.

L'obtention l'huile essentielle de la partie aérienne de la plante d'Artemisia Judaicca a été accomplie par hydro-distillation à l'aide d'un dispositif de type Clevenger.

Notre travail est porté sur l'utilisation de l'huile de l'Artemisia Judaicca afin d'offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1 M.

La démarche de cette étude s'est articulée autour de deux axes principaux : le premier axe comporte deux cas : le premier cas a été d'isoler des métabolites secondaires et de leur attribuer des propriétés biologiques par les tests activités Biologiques.

Nous avons effectué un screening phytochimiques de la plante de l'Artemisia Judaicca afin d'identifier la nature des principaux métabolites secondaires présents. Nous avons identifié la présence des flavonoïdes, des tannins, des saponines, des stérols et terpènes et l'absence des alcaloïdes dans les organes étudiée de cette plante de l'Artemisia Judaicca. La présence de ces composés permet de repousser à travailler à la protection de l'acier contre la corrosion.

Le deuxième axe a été consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur de l'huile essentielle d'Artemisia Judaicca sur l'acier au carbone en milieu HCl 1 M.

Nous avons utilisé une méthode gravimétrique pour étudier l'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température du milieu sur les processus de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent que la courbe de la variation de la vitesse de corrosion diminue en fonction de la concentration de l'huile.

Un maximum d'efficacité inhibitrice est obtenu à partir une concentration de 1 g/l de l'Artemisia Judaicca avec un pourcentage de 93 % après six heures d'immersion à 25°C.

## Conclusion générale

---

L'effet du temps d'immersion a été réalisé, mettant en évidence que l'efficacité inhibitrice augmente avec le temps de séjour de l'acier. Cette augmentation révèle que l'huile s'adsorbe en grande quantité sur la surface de l'acier formant une couche protectrice, ce qui empêche la dissolution de l'acier.

L'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique suit l'isotherme de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est monomoléculaire. La valeur négative de ( $\Delta G$ ) indique que le processus d'adsorption est spontané.

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

La variation de la température du milieu ( $25\text{ C}^\circ$ - $50\text{ C}^\circ$ ) sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier avec l'huile essentielle de l'*Artimisia judaicca* à une concentration optimale (1g/l) nous a permis, tout d'abord, de quantifier plusieurs paramètres thermodynamiques, à savoir, les énergies d'activation ( $E_a$ ), les enthalpies d'activation ( $\Delta H^\circ_{ads}$ ) et les entropies d'activation ( $\Delta S^\circ_{ads}$ ).

La valeur de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) du processus de dissolution de l'acier est au voisinage de 20 kJ/mole en présence de l'inhibiteur. Cela révèle que l'adsorption est physique, et ceci peut être expliqué que l'huile de l'*Artimisia Judaicca* s'adsorbe à la surface de l'acier par des liaisons faibles.

Les valeurs positives de l'enthalpie d'activation  $\Delta H_{ads}$  reflète l'endothermicité du processus de dissolution de l'acier et les valeurs élevées et négatives de l'entropie d'activation ( $\Delta S_{ads}$ ) sans l'huile montrant la diminution de désordre lors de l'adsorption des ions d'hydrogènes sur la surface de l'acier. La diminution de sa valeur avec l'huile conduisant à dire que l'adsorption de cette huile est en désordre. En fin nous souhaiterions que cette étude contribue d'une manière ou d'une autre à la valorisation des produits naturels en tant qu'inhibiteurs biodégradables, ces derniers présentent un intérêt économique important à l'heure où les inhibiteurs organiques synthétisés sont toxiques et très coûteux.

## Résumé :

Ce travail porte une inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide HCl 1M à 25°C par l'huile essentielle de la plante d'Artemisia judaicca.

L'effet de l'addition de cette huile essentielle a été réalisé à l'aide de la méthode gravimétrie. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de corrosion diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de l'huile ajoutée, elle se stabilise à partir d'une valeur de 1g/l. A Cet effet l'efficacité inhibitrice de la corrosion atteint une valeur maximale d'environ 93% après  $t_{im} = 6h$ . Les résultats montrent aussi que l'augmentation de la température accélère le processus de corrosion et détruit la couche formée, conduisant à la diminution de l'efficacité inhibitrice de corrosion. Une interaction électrostatique (adsorption physique) plus dominante que l'adsorption chimique est mise en évidence entre les molécules chargées de l'huile et la surface de l'acier. D'après les résultats des paramètres thermodynamique obtenus ( $\Delta G_{ads}$ ,  $\Delta H_{ads}$ ,  $\Delta S_{ads}$ ) indiquent la formation d'une couche protectrice et insoluble sur la surface métallique qui contient généralement des composés organique. Ces composés sont confirmés leurs présences par des tests phytochimie. Ces composés sont des tanins, des saponosides et des Stérol et terpènes.

**Mots clés :** Corrosion, acier, huile essentielle, phytochimique, Artemisia judaicca.

## Summary:

This work carries an inhibition of the corrosion of the carbon steel in 1M HCl acid medium at 25 ° C. by the essential oil of the plant of Artemisia judaicca. The effect of the addition of this essential oil was carried out using the gravimetric method. The results obtained showed that the rate of corrosion decreases as a function of the increase in the concentration of the added oil, it stabilizes from a value of 1 g / l. This effect the corrosion inhibiting efficiency Reaches a maximum value of about 93% after  $t_{im} = 6h$ . The results also show that the increase in temperature accelerates the corrosion process and destroys the formed layer, leading to a decrease in the corrosion inhibiting efficiency. An electrostatic interaction (physical adsorption) more dominant than the chemical adsorption is highlighted between the charged molecules of the oil and the surface of the steel. From the results of the thermodynamic parameters obtained ( $\Delta G_{ads}$ ,  $\Delta H_{ads}$ ,  $\Delta S_{ads}$ ) indicate the formation of a protective and insoluble layer on the metal surface which generally contains organic compounds. These compounds are confirmed their presence by phytochemical tests. These compounds are tannins, saponosides and sterols and terpenes.

**Key words:** Corrosion, steel, essential oil, phytochemical, Artemisia judaicca.

## ملخص

يتعلق مبدأ هذا العمل ب تثبيط تآكل الفولاذ C38 في وسط حمض هيدروكلوريك بواسطة HCl 1M الزيت العطري لنبات الشبج.

حيث تم تقييم مدى فعالية اضافة هذا الزيت على تثبيط تآكل الفولاذ في الوسط الحامضي بواسطة استخدامنا لطريقة فقدان الوزن بحيث اظهرت النتائج ان سرعة التآكل تتناقص مع زيادة تركيز الزيت المضاف بحيث استقرت قيمتها عند 1 غ/ل و بلغت قيمة الكفاءة المثبطة 93% لفترة عمر دامت 6 ساعات كما اظهرت النتائج ان ارتفاع درجة الحرارة يسرع عملية التآكل و يدمر الطبقة المشكلة كما حدث في حالتنا عند درجة حرارة 50°م مما يقلل من فعالية تثبيط تآكل الحديد; كما لاحظنا انه يوجد تفاعل كهرباء حيث الامتزاز الفيزيائي في هذه الحالة يغلب على الامتزاز الكيميائي بالنسبة للجزيئات المشحونة من الزيت و سطح المعدن الصلب كما اظهرت قيم معاملات الديناميك الحراري التي تم الحصول عليها  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  و تشكيل طبقة واقية و غير قابلة للذوبان على سطح المعدن و التي عادة ما تحتوي على الأوكسجين و النتروجين الحلقية غير المتجانسة المركبات. حيث اكدت هذه المركبات وجود العفص و فلافونيدات و الصابونين و التربيين و الستيرول عن طريق الفحص الكيميائي للنبات.

**كلمات مفتاحية** الصلب C38, التآكل, الزيت العطري, الفحص الكيميائي, نبات الشبج .