

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de Saida– Dr. Moulay Tahar

Faculté des Sciences

Département de Chimie



THÈSE

En vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat LMD en Chimie
Spécialité : **Chimie pour l'environnement**

Présentée par

MELLAK Nadjat

Thème :

Inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par des huiles essentielles de plantes dans des milieux agressifs

Soutenue le 25/01/2022

devant le jury composé de :

KAID M'hamed	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
GHALI Nouredine	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Directeur de thèse
MESSAOUDI Nadia	MCA	Université de Mostaganem- IBN Badis	Examinatrice
ZIDELMEL Sami	MCA	Université de Laghouat – Amar Telidji	Examineur
OUICI Houari Boumediene	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
GUENDOUDI Abdelkrim	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur

Année Universitaire 2021/2022

Dédicace

Je porte tout mon amour à mes très chers parents, mon père et ma mère, que Dieu me les garde pour leurs tendresses, encouragement et l'espoir ;

A ma très chère sœur : Karima

A mes très chers frères : Farid, Djamel et Bachir.

*A la mémoire de ma chère sœur *Sara* mon âme est triste et la douleur de son absence est toujours présent
Qu'Allah repose son âme en paix*

A tous ceux que j'aime et qui m'aime

MELLAK Nadjat

Remerciements

Ce travail s'est déroulé au Laboratoire PFE "06" à l'université "Dr. Tahar Moulay" de Saida et au Laboratoire de mécanique de l'université "Amar Telidji" de Laghouat.

En premier lieu, je remercie mon DIEU, notre Créateur pour m'avoir donné la force, la santé et la patience pour accomplir cette thèse.

*J'adresse mes remerciements les plus vifs, ma profonde reconnaissance à Mon Directeur de thèse, Monsieur **GHALI Nouredine**, Professeur à la Faculté des Technologies de l'Université Dr. Moulay Tahar-Saida, pour m'avoir accepté de m'encadrer et de m'avoir donné la chance de bénéficier de ses connaissances scientifiques et de ses conseils. Merci pour tous les efforts que vous avez déployés. Cela a été un privilège pour moi, de travailler sous sa direction.*

*Je tiens, à exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur **KAID M'hamed**, Professeur de la faculté des sciences à l'université de Saida, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de ma thèse. Je le remercie également pour le temps qu'il a consacré pour cette thèse.*

*J'exprime ma gratitude à Madame **MESSAOUDI Nadia** maître de conférences (A) à l'université de Mostaganem, Monsieur **OUCI Houari Boumediene**, Professeur à l'Université Dr. Moulay Tahar de Saida, Monsieur **GUENDOZI Abdelkrim**, Maître de conférences (A) à l'Université Dr. Moulay Tahar de Saida et Monsieur **ZIDELMAL Sami** Maître de conférences (A) à l'université de Amar Telidji, qui ont aimablement accepté de juger ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **FERHAT Mahmoud** et Monsieur **ZIDELMAL Sami** Maîtres de conférences (A) à l'Université de Amar Telidji, Laghouat, pour m'avoir accueillie avec un très grand enthousiasme au sein de leurs laboratoires, pour leur gentillesse, leurs conseils et pour leurs précieuse aide.*

Ce travail n'aurait pas été possible sans les encouragements et le soutien sans faille de ma famille qui a toujours été là pour moi, sans vous je n'en serais pas là aujourd'hui. Sans oublier, toutes les personnes des différents laboratoires, qui m'ont soutenue et aidée, d'une manière ou d'une autre au cours de ces années consacrées à la réalisation de ce travail.

Liste des Figures.....	I
Liste des Tableaux.....	IV
 Introduction générale	 1
Chapitre I : Généralités sur le processus de corrosion et sa protection	
I. Généralités sur la corrosion des métaux	7
I.1. Notion générale sur la corrosion des métaux et alliages	7
I.2. Impact environnemental et économiques de la corrosion	10
I.3. Les formes de la corrosion	10
I.3.1 Corrosion uniforme (généralisée)	11
I.3.2. La corrosion localisée	11
I.3.2.1 La corrosion galvanique (corrosion bimétallique)	11
I.3.2.2. Corrosion par piqûre	12
I.3.2.3. La corrosion sous contrainte	12
I.3.2.4. La corrosion caverneuse	13
I.3.2.5. La corrosion érosion	13
I.3.2.6. La corrosion par frottement	14
I.4. Facteurs de corrosion	14
I.5. Diagramme de POURBAIX du fer	14
I.6. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs	15
I.7. Définition	16
II.3. Classification des d'inhibiteurs	17
I.8.1. Classement selon la nature des molécules de l'inhibiteur	17
I.8.1.1. Les inhibiteurs organiques	17
I.8.1.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)	18
I.8.1.3 Les inhibiteurs écologiques	18
I.8.2. Classement selon les mécanismes d'action électrochimique	19
I.8.2.1. Les inhibiteurs anodiques	19
I.8.2.2. Les inhibiteurs cathodiques	19
I.8.2.3. Les inhibiteurs mixtes	20
I.8.3. Classement selon le mécanisme d'action interfaciale	20
I.8.3.1. Inhibition par adsorption	20
I.8.3.2. Inhibition par passivation	22
I.8.3.3. Inhibition par précipitation	22
I.9. Comportement des inhibiteurs de corrosion dans des milieux acides	23
I.10. Isothermes d'adsorption	24
I.10.1. Isotherme de Langmuir	24
I.10.2. Isotherme de Temkin	24
I.11. Méthodes d'évaluation des inhibiteurs de corrosion	25
I.11.1. Les mesures de pertes de masse	25
I.11.2. Méthodes électrochimiques	25
I.11.2.1. Méthodes stationnaires.....	26

I.11.2.1.1. Courbes de polarisation	26
I.11.2.2. Méthode transitoire	28
I.11.2.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	28
I.12. Analyse de surface par Microscope Électronique à Balayage (MEB)	29
PARTIE C : Alternative des inhibiteurs verts	30
I.13. Aperçu bibliographique sur les inhibiteurs naturels de corrosion	29
I.13.1. Inhibiteurs par des huiles essentielles	30
I.13.2. Inhibiteurs par d'extraits	37
Conclusion	40
Références bibliographiques	41

Chapitre II : Caractérisations physico-chimiques des huiles de plantes

II.1. Introduction	47
II.2. Présentation des plantes testées	47
II.2.1. Famille des Astéracées	47
II.2.1.1. Le genre <i>Artemisia</i> (Armoise)	48
II.2.1.1.1. Classification botanique des <i>Artemisia</i> étudiées	48
II.2.1.1.2. <i>Artemisia Absinthium L</i>	49
II.2.1.1.2.1. Présentation de la plante étudiée : <i>Artemisia Absinthium L</i>	49
II.2.1.1.2.2. Noms communs et description botanique	49
II.2.1.1.2.3. Propriétés thérapeutiques	50
II.2.1.1.3. <i>Artemisia Judaica L</i>	51
II.2.1.1.3.1. Présentation et répartition géographique de la plante	51
II.2.1.1.3.2. Noms communs et Description botanique	51
II.2.1.1.3.3. Propriétés thérapeutiques	52
II.2.2. Famille des anacardiées	53
II.2.2.1. Classification botanique	53
II.2.2.2. <i>Schinus Molle L</i>	53
II.2.2.2.1. Présentation de la plante <i>Schinus- Molle L</i>	53
II.2.2.2.2. Nom commun et description botanique	54
II.2.2.2.3. Propriétés thérapeutiques	55
II.2.2.3. <i>Pistacia lentiscus L</i>	55
II.2.2.3.1. Présentation et répartition géographique de la plante étudiée	55
II.2.2.3.2. Nom commun et description botanique	57
II.2.2.3.3. Propriétés thérapeutiques	58
II.3. Matériel végétal	59
II.4. Caractérisations phytochimiques	60
II.5. Huiles essentielles	62
II.5.1. Extraction des huiles essentielles par la méthode d'hydrodistillation.....	62
II.5.2. Caractérisations des Huiles	65
II.5.2.1. Caractérisations organoleptiques.....	65
II.5.2.2. Caractérisations physico-chimiques.....	65
II.5.3. Analyse des huiles essentielles par CG-SM.....	66

II.5.3.1. Composition chimique des huiles essentielles <i>d'Artemisia Absinthium L et Artemisia Judaicca L</i>	67
II.5.3.2. Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Schinus molle L</i>	71
II.5.3.3. Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Pistacia lentiscus L</i>	72
II.5.4. Activité antioxydante des huiles par le <i>test au DPPH</i>	75
II.5.4.1. Estimation du pouvoir antioxydant par la méthode au DPPH	75
II.6. Conclusion	80
Références bibliographiques	82

Chapitre III : Etude du comportement de l'acier au carbone en milieu acide

III.1. Etude du comportement de l'acier au carbone en milieu HCl et H ₂ SO ₄	89
III.1.1. Matériau et préparation de l'échantillon	89
III.1.2. Milieu électrolytique.....	90
III.1.3. Caractérisation de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl et H ₂ SO ₄	90
III.1.3.1. Essais de la perte de poids de l'acier au carbone en milieu 1M HCl et H ₂ SO ₄ ...	90
III.1.3.1.1. L'effet du temps d'immersion.....	90
III.1.3.1.2. Effet de la température	92
III.1.3.2. Techniques de caractérisations électrochimiques	93
III.1.3.2.1. Essais de la polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone en milieu 1M HCl et H ₂ SO ₄	94
III.1.3.2.2. Essais de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de l'acier au carbone en milieu 1M HCl et H ₂ SO ₄	95
III.1.3.3. Analyse de la surface de métal en milieu HCl et H ₂ SO ₄ par microscopie électronique à balayage (MEB)	99
III.2. Conclusion	101
Références bibliographiques	102

Chapitre IV : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles

IV.1. Introduction	103
IV.2. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide HCl 1M et H ₂ SO ₄ 1M.....	103
IV.2.1. Etude gravimétrique	103
IV.2.1.1. Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice	104
IV.2.1.2. Effet du temps d'immersion	107
IV.2.1.3. Effet de la température	111
IV.2.1.4 Paramètres thermodynamiques	115
IV.2.1.5. Isotherme d'adsorption	122
IV.2.2. Etude électrochimiques	127
IV.2.2.1. Courbes de polarisation	127
IV.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	133
IV.2.3. Analyse de la surface de métal par le MEB.....	138

IV.3. Etude comparative de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide HCl 1M et H ₂ SO ₄ 1M.....	141
IV.3.1. Etude comparative de l'influence de la concentration en différents inhibiteurs des trois méthodes d'analyse.....	143
IV.3.2. Mécanisme d'inhibition de la corrosion.....	145
IV.3.3. Conclusion.....	147
Références bibliographiques.....	148
Conclusion générale.....	152
Annexe.....	156

Figure I.1 : Mécanismes de la corrosion électrochimique	9
Figure I.2 : Processus de corrosion électrochimique du fer dans l'acide chlorhydrique	9
Figure I.3 : Corrosion générale d'une pièce en acier	11
Figure I.4 : exemple de corrosion galvanique	11
Figure I.5 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable	12
Figure I.6 : Fissures de CSC observées au microscope	12
Figure I.7 : corrosion par crevasse sous un joint	13
Figure I.8 : Représentation schématisée du phénomène de corrosion-érosion	13
Figure I.9 : Corrosion-érosion due à de fortes vitesses de circulation du fluide corrosif (pointeau de vanne en alliage nickel-cuivre)	13
Figure I.10 : Diagramme de pourbaix du fer à 25°C	15
Figure I.11 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique en milieu aqueux.	18
Figure I.12 : Mécanisme d'action électrochimique des inhibiteurs	20
Figure I.13 : Représentation schématisée des modes d'adsorption des inhibiteurs organique sur la surface métallique	21
Figure I.14 : Système potentiostat-cellule électrochimique à trois électrodes. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode.	26
Figure I.15 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	27
Figure I.16 : Exemple de représentation de diagramme de Nyquist d'un circuit équivalent Simple	28
Figure II.1 : <i>Artemisia absinthium L</i>	50
Figure II.4 : Image de l'espèce <i>Artemisia judaica L</i>	51
Figure II.3 : <i>Artemisia judaica L</i>	52
Figure II.4 : Carte géographique de distribution du <i>Schinus molle L</i>	54
Figure II.5 : <i>Schinus molle L</i>	54
Figure II.6 : l'aire de répartition du genre Pistacia	56
Figure II.7 : Image de l'espèce de Pistachier lentisque.	56
Figure II.8 (A, B, C, D, E) : Représentent les fleurs [femelles A ₁ , mâles A ₂], les feuilles [B], les fruits [C], la branche [D] et le Mastic [E] de <i>Pistacia lentiscus L</i>	58
Figure II.9 : Localisation géographique de la wilaya de Saida et de Tamanrasset	60
Figure II.10 : Dispositif d'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation	63
Figure II.11 : Rendement en huile essentielle des quatre plantes étudiées obtenus par hydrodistillation.	64
Figure II.12 : Le pourcentage des composés majoritaires présents dans : (A) <i>Artemisia Absinthium L</i> et (B) <i>Artemisia Judaica L</i>	69
Figure II.13 : Structure chimique des composés majoritaires de (A,B,D) <i>l'Artemisia Absinthium L</i> et (B,C,A) <i>Artemisia Judaica L</i> .	70
Figure II.14 : Structure de α -phellandrene	72
Figure II.15 : Le pourcentage des composés majoritaires présents dans les fruits de <i>Pistacia lentiscus L</i>	73

Figure II.16 : la structure chimique des composés majoritaires de <i>Pistacia lentiscus</i> L	74
Figure II.17 : Forme libre et réduite du DPPH	76
Figure II.18 : Variation de l'inhibition du DPPH en fonction de la concentration d'acide ascorbique	77
Figure II.19 : Variation de l'inhibition du DPPH en fonction de la concentration d'huile essentielle d' <i>Artemisia absinthium</i> L	77
Figure II.20 : Variation de l'inhibition du DPPH en fonction de la concentration d'huile essentielle d' <i>Artemisia judaica</i> L	78
Figure II.21 : Variation de l'inhibition du DPPH en fonction de la concentration d'huile essentielle de <i>Schinus molle</i> L	78
Figure II.22 : Variation de l'inhibition du DPPH en fonction de la concentration d'huile essentielle de <i>Pistacia lentiscus</i> L	79
Figure III.1 : histogramme de la variation de la perte de poids de l'acier au carbone en milieu HCl 1M et H ₂ SO ₄ 1M en fonction du temps d'immersion à 25 °C	91
Figure III.2 : Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction de la température dans (a) HCl 1M et (b) H ₂ SO ₄ 1M.	92
Figure III.3 : la cellule électrochimique (a), l'électrode de travail (b).	94
Figure III.4 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone en milieu 1M HCl et 1M H ₂ SO ₄	94
Figure III.5 : Diagrammes SIE pour l'acier au carbone en milieu 1M HCl et 1M H ₂ SO ₄ à 25 °C.	97
Figure III.6 : Diagrammes d'impédance simulés et expérimentales de l'acier au carbone avec les circuits équivalents en milieu (a) HCl 1M et (b) H ₂ SO ₄ 1M.	98
Figure III.7 : MEB de l'acier au carbone avant immersion	99
Figure III.8 : Les différents agrandissements (a) 2 KX, (b) 10 KX du Micrographie (MEB) de la surface d'acier au carbone après 24h d'immersion dans HCl 1M	100
Figure III.9 : Les différents agrandissements (a) 2 KX, (b) 10 KX du Micrographie (MEB) de la surface d'acier au carbone après 24h d'immersion dans H ₂ SO ₄ 1M	100
Figure IV.1 : Evolution de Vitesse de corrosion (V _{corr}) (a) et l'efficacité inhibitrice (EI%) (b), déterminée par gravimétrie, en fonction de la concentration en AAL, AJL, SML et PLL en milieu HCl 1M.	106
Figure IV.2 : Evolution de Vitesse de corrosion (V _{corr}) (a) et l'efficacité inhibitrice (EI%) (b), déterminée par gravimétrie, en fonction de la concentration en AAL, AJL, SML et PLL en milieu H ₂ SO ₄ 1M.	106
Figure IV.3 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M (a) et H ₂ SO ₄ 1M (b) en présence la concentration optimale des inhibiteurs AAL, AJL, SML et PLL à 25°C	110
Figure IV.4 : Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone en milieu HCl 1M en présence de 2.5g/L de l'HE à différents temps d'immersion.	112
Figure IV.5 : Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone en milieu H ₂ SO ₄ 1M en présence de 2.5g/L de l'HE à différents temps d'immersion.	112

Figure IV.6 : Droites d'Arrhenius pour l'acier au carbone dans HCl 1M : (a) 1h, (b) 4h, (c) 24h en absence (blanc) et en présence de 2,5 g.l ⁻¹ de différents inhibiteurs	116
Figure IV.7 : Droites d'Arrhenius pour l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 1M : (a) 1h, (b) 4h, (c) 24h en absence (blanc) et en présence de 2,5 g.l ⁻¹ de différents inhibiteurs	117
Figure IV.8 : Variation de ln (V _{corr} /T) en fonction de (1/T) du milieu HCl 1M : (a) 1h, (b) 4h, (c) 24h en absence et en présence de 2,5 g.l ⁻¹ des différents inhibiteurs	118
Figure IV.9 : Variation de ln (V _{corr} /T) en fonction de 1/T du milieu H ₂ SO ₄ 1M : (a) 1h, (b) 4h, (c) 24h en absence et en présence de 2,5 g.l ⁻¹ des différents inhibiteurs	119
Figure. IV.10 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans HCl 1M contenant différentes concentrations de AAL, AJL, SML et PLL à différents temps d'immersion à 25°C	124
Figure. IV.11 : isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 1M contenant différentes concentrations de AAL, AJL, SML et PLL à différents temps d'immersion à 25°C	125
Figure IV.12 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M obtenues à 25°C à différentes concentrations des inhibiteurs : (A) <i>Artemisia absinthium L</i> , (B) <i>Artemisia judaica L</i> , (C) <i>Schinus molle L</i> , (D) <i>Pistacia lentiscus L</i>	128
Figure IV.13 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 1M obtenues à 25°C à différentes concentrations des inhibiteurs : (A) <i>Artemisia Absinthium L</i> , (B) <i>Artemisia Judaica L</i> , (C) <i>Schinus molle L</i> , (D) <i>Pistacia Lentiscus L</i> .	129
Figure IV.14 : Evolution de l'efficacité inhibitrice, déterminée par extrapolation des droites de Tafel, en fonction de différentes concentrations des HE étudiées à 25°C en milieu : (a) HCl 1M ; (b) H ₂ SO ₄ 1M	133
Figure IV.15 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M à 25°C en absence et en présence de différentes concentrations des huiles de : (a) AAL ; (b) AJL ; (c) SML ; (d) PLL après 30 min d'immersion.	134
Figure IV.16 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 1M à 25°C en absence et en présence de la concentration optimale des huiles de : (a) AAL ; (b) AJL ; (c) SML ; (d) PLL après 30 min d'immersion.	135
Figure IV.17 : Clichés du MEB de la surface de l'acier au carbone (X2000) : (a) 1M HCl seul, en présence de 2,5 g/L de : (b) AAL, (c) AJL (d) SML, (e) PLL.	139
Figure IV.18 : Clichés du MEB de la surface de l'acier au carbone (X2000) : (a) 1M H ₂ SO ₄ seul, en présence de 2,5 g/L de : (b) AAL, (c) AJL (d) SML, (e) PLL.	140
Figure IV.19 : Histogramme de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir des trois méthodes d'étude pour les différents inhibiteurs étudiés dans HCl 1M à 2,5 g/l.	144
Figure IV.20 : Histogramme de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir des trois méthodes d'étude pour les différents inhibiteurs étudiés dans H ₂ SO ₄ 1M à 2,5 g/l	144

Tableau I.1 : Estimation du nombre de publication concernant l'inhibition de la corrosion entre 1951-2019	16
Tableau I.2 : Propriétés de quelques inhibiteurs de corrosion à base d'huile essentielle en milieu HCl et H ₂ SO ₄ .	36
Tableau I.3 : Propriétés de quelques inhibiteurs de corrosion à base des extraits en milieu HCl et H ₂ SO ₄ .	39
Tableau II.1 : les Résultats de screening phytochimique des différentes espèces végétales AAL, AJL, SM et PLL.	61
Tableau II.2 : Rendements en huile essentielle des quatre espèces	64
Tableau II.3 : Les caractéristiques organoleptiques des différents huiles étudiées	65
Tableau II.4 : Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles des plantes étudiées rapportés par la littérature.	66
Tableau II.5 : Composition chimique des huiles essentielles d' <i>Artemisia Absinthium L</i> et <i>Artemisia Judaica L</i>	67
Tableau II.6 : Composition chimique de l'huile essentielle de <i>Pistacia lentiscus L</i>	72
Tableau II.7 : Valeurs IC ₅₀ et des capacités antioxydantes pour l'acide ascorbique et les différentes huiles testées	80
Tableau III. 1 : Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique)	89
Tableau III.2 : Vitesse de corrosion et temps d'immersion de l'acier dans HCl 1M et H ₂ SO ₄ 1M à 25°C.	90
Tableau III.3. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en milieu HCl 1M et H ₂ SO ₄ 1M.	92
Tableau III.4 : Les valeurs des paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone en milieu 1M HCl et 1M H ₂ SO ₄ à 25 °C.	95
Tableau III.5 : Les valeurs des paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier au carbone en milieu 1M HCl et 1M H ₂ SO ₄ à 25 °C.	96
Tableau IV.1 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des inhibiteurs pour la corrosion de l'acier dans HCL 1M.	104
Tableau IV.2 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des inhibiteurs pour la corrosion de l'acier dans H ₂ SO ₄ 1M.	105
Tableau IV.3 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion des inhibiteurs AAL, AJL, SML et PLL de l'acier au carbone dans HCl 1M à 25°C	107
Tableau IV.4 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion des inhibiteurs AAL, AJL, SML et PLL de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 1M à 25°C	108
Tableau IV.5. Valeurs calculées de la vitesse de corrosion (V _{corr}) et de l'efficacité d'inhibition (% IE) pour la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M en l'absence et en présence de 2,5 g.l ⁻¹ des différentes HE à différents temps d'immersion.	113
Tableau IV.6 : Valeurs calculées de la vitesse de corrosion (V _{corr}) et de l'efficacité d'inhibition (% IE) pour la corrosion de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 1M en l'absence et en présence de 2,5 g.l ⁻¹ des différentes HE à différents temps d'immersion.	114

Tableau IV.7: Paramètres d'activation, E_a et ΔH_a , ΔS_a de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence de 2.5g /l d'inhibiteurs à différents temps d'immersion.	120
Tableau IV.8: Paramètres d'activation, E_a et ΔH_a , ΔS_a de la corrosion de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 1M en absence et en présence de 2.5g /l d'inhibiteurs à différents temps d'immersion.	
Tableau IV.9 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de différentes huiles à la surface d'acier au carbone au carbone dans HCl 1M et H ₂ SO ₄ 1M à 25°C	120
Tableau IV.10: Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteurs pour la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M à 25°C obtenus par l'extrapolation des courbes de polarisation	126
Tableau IV.11 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteurs pour la corrosion de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 1M à 25°C obtenus par l'extrapolation des courbes de polarisation	130
Tableau IV.12 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs testés à 25°C	131
Tableau IV.13 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 1M en absence et en présence de la concentration optimale d'inhibiteurs testés à 25°C	136
Tableau IV.14 : pourcentage d'inhibition de différents extraits de plantes pour la concentration optimale	137
	145

AAL : Artemisia absinthium

AFNOR : Association française de normalisation

AJL : Artemisia Judaica L

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur

CPE : Elément de phase constante

CSC : Corrosion sous contrainte

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl

E_a : énergie d'activation

E_{corr} : Potentiel de corrosion

ECS : électrode de calomel saturée

EI : L'efficacité inhibitrice (%)

EIS : Spectroscopie d'impédance électrochimique

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

HE : Huile essentielle

I_{corr} : Densité du courant de corrosion

K_{ads} : constante d'adsorption

L : inductance

MEB : Microscopie électronique à balayage

PIB : produit industriel brut

PLL : Pistacia lentiscus L

R : résistance (Ω)

R_{tc} : résistance de transfert de charge (Ω)

SML : Schinus molle L

t_{im}: temps d'immersion (h)

T : température (K)

XPS : X-ray photoelectron Spectroscopy

Z_{CPE} : Impédance de CPE

ΔH_a : Enthalpie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ΔG_{ads} : enthalpie libre d'adsorption ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ΔS_a : Entropie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Introduction générale

Introduction générale

L'acier au carbone est l'un des métaux les plus consommés, il a pris une place prépondérante dans un large éventail d'industries et de machines tels que : la fabrication de voitures, de navires et de chemins de fer...etc, en raison de ses différentes propriétés, de sa résistance thermique et mécanique et même de son faible coût de fabrication. Cependant, sa tendance à la corrosion l'a rendu inadapté au contact d'acides agressifs [1], et son utilisation plus large est devenue un obstacle [2].

La corrosion est la destruction progressive d'un matériau en raison de sa réaction avec l'environnement. C'est un problème industriel majeur qui a attiré de nombreux chercheurs ces dernières années [3]. Il affecte la plupart des secteurs industriels et peut causer des dommages à la fois dangereux et coûteux. Leur aspect économique, tant au niveau des pertes directes qu'indirectes, sans oublier le gaspillage en travail et en moyens financiers, est considérable. Où des millions de dollars sont perdus chaque année à cause de ce dernier [4]. Par ailleurs, la corrosion métallique impacte également l'environnement (utilisation de peintures, qui à présent, réduites par les nouvelles normes, pollution des ports par les biocides, la santé (corrosion des alliages dentaires et des implants métalliques dans le corps), la sécurité (rupture de structures, pannes de véhicules, contamination des canettes de produits alimentaires), etc. Ce phénomène est habituellement causé par des acides forts qui attaquent la surface des matériaux métalliques. En tant qu'acides ordinaires, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont parmi les produits les plus largement utilisés dans nombreux environnements de service tels que le décapage, le nettoyage et le traitement chimiques, le détartrage et l'acidification de puits de pétrole [5].

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion sont toujours considérés comme la première ligne de défense pour réduire l'agressivité des solutions acides contre l'attaque de corrosion, car ils forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs. Par conséquent, la connaissance du mécanisme du processus d'inhibition de la corrosion est fortement souhaitable pour concevoir un choix approprié des inhibiteurs de corrosion pour surmonter ce problème.

Les recherches menées sur l'inhibition de la corrosion ont montré qu'un certains inhibiteurs commerciaux synthétisés présentent une très bonne action anticorrosion de l'acier dans milieux acides [4,6]. Mais leur utilisation est entravée par leur prix élevé et qu'ils ne sont pas écologiques en raison de leur toxicité envers l'environnement et les êtres vivants [7]. Pour

un environnement vert, la nouvelle génération de réglementations environnementales nécessite le développement de nouveaux produits pour remplacer les inhibiteurs toxiques par des inhibiteurs non toxiques [5]. Par conséquent, les recherches scientifiques ont été orientée vers l'utilisation des produits naturels d'origine végétale, appelés « inhibiteurs verts », à faible coût, non toxiques et qui ont un faible impact sur l'environnement [8-10].

L'intérêt croissant pour les plantes naturelles, au cours des dernières années, est apparu du fait de la présence d'éléments très efficaces possédant de nombreuses propriétés biologiques utiles. Cela a contribué à l'utilisation d'extraits de plantes, comme une alternative écologique idéale pour remplacer les inhibiteurs de corrosion traditionnels [9,11]. En effet, les essais réalisés sur l'étude des propriétés inhibitrices des huiles essentielles et les extraits de plantes ont donné jusque-là des résultats prometteurs dans les environnements acides. Ceci a fait l'objet d'un nombre considérable d'études [2, 12-15].

Les huiles essentielles et végétales sont obtenues généralement à partir des plantes médicinales. Elles peuvent être utilisées dans nombreux domaines grâce à leurs diverses propriétés biologiques fortes intéressantes. En outre, les huiles essentielles sont considérées de plus en plus comme une source facilement accessible et renouvelable d'inhibiteurs de corrosion verts, qui soit à la fois efficace, économiquement rentable et en accord avec les réglementations concernant l'environnement. Les huiles à base de plantes ont une composition chimique complexe, puisqu'elles sont constituées d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique (phénols, les hydrocarbures, les alcools, les cétones, etc...) [16]. Elles font l'objet d'études pour leur éventuelle utilisation comme alternative pour le traitement des maladies infectieuses (activité antimicrobienne, antifongique...), pour la protection des aliments contre l'oxydation (activité antioxydante). De plus, leur richesse en constituants fait d'eux un potentiel non négligeable dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des métaux.

L'Algérie, de par sa gamme de climats très variée et sa situation géographique stratégique, possède un ensemble considérable d'espèces naturelles qui représentent plus de 3000 espèces et sous-espèces avec 1000 genres appartenant à plusieurs familles botaniques [17].

La thèse que nous présentons est une contribution à l'étude du comportement inhibiteur vert de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique et acide sulfurique. Cet inhibiteur est à base de l'huile essentielle ou végétale de la partie aérienne de différentes plantes : *Artemisia Absinthium L* et *Artemisia Judaica L*, et les fruits de *Schinus Molle L* et *Pistacia Lentiscus L*, qui appartiennent respectivement aux deux familles

distinctes : Astéracées et Anacardiacees. Elles sont parmi les familles de plantes les plus utilisées comme source mondiale à potentiel médicale intéressante.

La sélection de ces plantes s'est fondée sur les critères suivants : sont parmi les plus populaires plantes aromatiques utilisées dans le monde entier, leur utilisation fréquente par nos populations dans la médecine traditionnelle, à côté du fait que leurs huiles essentielles sont utilisées dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques, elles représentent récemment un sujet de recherche scientifique intéressant.

La thèse s'articule sur quatre chapitres.

- Le premier chapitre de la thèse est composé de deux parties bibliographiques :

La première partie présente des généralités sur les phénomènes de corrosion, les moyennes de protections contre la corrosion et les différentes méthodes d'évaluation de la corrosion en milieu acide. La seconde partie présente les principaux travaux antérieurs réalisés sur les extraits et les huiles essentielles en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans les solutions acides.

- Le deuxième chapitre est consacré à une présentation générale des différentes espèces végétales utilisées dans ce travail, puis l'extraction de leurs huiles essentielles ou végétales ainsi que la présentation de leurs propriétés physico-chimiques, identification par CG/MS des principales substances bioactives contenues dans chacune des essences recueillies, ainsi qu'une évaluation du pouvoir antioxydant.

- Le troisième chapitre, présente la partie expérimentale liée à l'étude du comportement de l'acier en milieu acide (HCl 1M et H₂SO₄ 1M) ainsi qu'à l'influence de certains paramètres sur le processus de corrosion, tels que le temps d'immersion et la température. Des études gravimétriques et électrochimiques ont été réalisées et complétées par des observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

- Le dernier chapitre est consacré d'une étude comparative détaillée de l'effet de l'inhibition des huiles essentielles et végétales à savoir *Artemisia Absinthium L*, *Artemisia Judaica L*, *Schinus Molle L* et *Pistacia Lentiscus L* vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone (XC38) dans HCl 1M et H₂SO₄ 1M. Cette étude fait appelle à la mesure gravimétrique à différentes concentrations et à différentes températures, sans oublier le temps d'immersion. Le suivi du mécanisme d'inhibition ne peut se réaliser sans une étude électrochimique. Enfin, l'adsorption est mise en évidence par l'application des isothermes d'adsorption. L'étude de l'état de surface de l'acier avant et après inhibition a confirmé le processus de l'inhibition de corrosion.

A la fin de ce manuscrit seront présentées les conclusions et les perspectives générales.

Références bibliographiques

- [1] Znini, M., Majidi, L., Bouyanzer, A., Paolini, J., Desjobert, J.M., Costa, J., Hammouti, B. : Essential oil of *Salvia aucherimesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄. *Research on Chemical Intermediates*. 38 : 669–683(2012).
- [2] Galai, M., Tarfaoui, K., Ouakki, M., Nehiri, M., EbnTouham,i M., Barhada, N., Ouhssine, M. : Valorization of the essential oil of *Zingiber officinale* by its Use as inhibitor against the corrosion of the carbonsteel in acid medium hydrochloric acid 1M. *Mediterranean Journal of Chemistry*. 1 : 17-24(2019).
- [3] Andreani S., Znini M., Paolini J., Majidi L., Hammouti B., Costa J., Muselli A., Study of Corrosion Inhibition for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by *Limbardacrithmoides(L.)* Essential Oil of Corsica. *International Journal of Electrochemical Science*. 8 : 11896(2013).
- [4] El ouadi Y., Bouyanzer A., Majidi L., Paolini J., Desjobert J. M., Costa J., Chetouani A., and Hammouti B. *Salvia officinalis* essential oil and the extract as green corrosion inhibitor of mildsteel in hydrochloric acid. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 6 : 1401-1416, (2014).
- [5] Djellab M., Bentrah H., Chala A., Taoui H. Synergistic effect of halide ions and gum arabic for the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel in H₂SO₄. *Materials and Corrosion*. 1–12(2018).
- [6] Nahlé, A., ElOuadi, Y., Bouyanzer, A., Majidi, L., Paolini, J., Desjobert, J.M., Costa, J., Chahboun, N., Zarrouk, A., Hammouti, B. : Evaluation of *Melissa Officinalis* Extract and Oil as Eco-friendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Chloride Solutions. *Oriental Journal of Chemistry*. 32(4) : 1909-1921(2016).
- [7] N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss, Alkaloid extract of *Retama monosperma (L.) Boiss.* seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies, *Applied Surface Science*. 357 : 1294–1305(2015).
- [8] Elbouchtaoui M.C., Anejjar A., Salghi R., Chebli B., Idrissi Hassani L. M., Hmamouchi M. and Hammouti B. Inhibition of Steel Corrosion in 1 M HCl by the Essential Oil of *Thymus Pallidus*. *Der Pharma Chemica*. 6(4) : 406-414(2014).
- [9] Boumhara K., Tabyaoui M., Jama C. and Bentiss F. ; *Artemisia Mesatlantica* essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution : Electrochemical and XPS investigations. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29 : 146–155(2015).
- [10] Idouhli R., Oukhrib A., Koumya Y., Abouelfida A., Benyaich A. and Benharref A. ; Inhibitory effect of Atlas cedar essential oil on the corrosion of steel in 1 m HCl. *Corrosion Reviews*, (2018).
- [11] Bensouda Z., El Assiri E.H., Sfaira M., EbnTouhami M., Farah A., Hammouti B. Extraction, Characterization and Anticorrosion Potential of an Essential Oil from Orange Zest as Eco-friendly Inhibitor for Mild Steel in Acidic Solution. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 5 : 84(2019).
- [12] Taoufik F., Anejjar A., Asdadi A., Salghi R., Chebli B., EL Hadek M., Idrissi Hassani L. M. : Synergic effect between *Argania spinosa* cosmetic oil and *Thymus satureioides* essential oil for the protection of the carbon steel against the corrosion in sulfuric acid medium. *Journal of Materials and Environmental Science*. 8 : 582-593(2017).

- [13] Garaya, A., Dhifi, W., Nehiri, M., Echhelh, A., EbnTouhami, M., Chaouch, A., Mnif W., Ben Chaouacha-Chekir, R. : Chemical composition and anti-corrosive activity of *Carum carvi* seed essential oil. *Journal of New sciences Agriculture and Biotechnology*. 30 : 1719-1724(2016).
- [14] Fouda AS, Shalabi K, Alsadeag A. Inhibitive effect of artemisiajudaicaextract as green corrosion inhibitor for carbonsteel in sulfuricacid solution. *International Journal of petrochemical Science and Engineering*. 2(7) : 228–236(2017).
- [15] El Bribri A., Tabyaoui M., Tabyaoui B., El Attari H. and Bentiss F. ; The use of Euphorbiafalcata extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution, *Materials Chemistry and Physics*. 141 : 240–247(2013).
- [16] Benmessaoud Left D., Zertoubi M., Irhzo A. and Azzi M. ; Revue : Huiles et extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique, *Journal of Materials and Environmental Science*. 4 : 855–866(2013).
- [17] Arab K., Bouchenak O., and Yahiyaoui K. ; Phytochemicalstudy andevaluation of the antimicrobial and antioxiantactivity of essentaloils and phenoliccompouds of *Pistacialentiscus*L., *Journal of fundmental and Applied Sciences*. 6 (1) : 79-93(2014).

CHAPITRE I

Généralités sur le processus de corrosion et sa protection

I. Généralités sur la corrosion des métaux

I.1. Notion générale sur la corrosion des métaux et alliages

Les métaux se distinguent par plusieurs propriétés tels que la bonne ductilité, la résistance aux hautes températures, la bonne conductibilité électrique et thermique, la résistance élevée à la traction, etc. Les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers au carbone tiennent une place essentielle dans l'industrie pétrolière du fait de leurs très bonnes caractéristiques mécaniques, au détriment d'autres métaux [1]. Cependant, ils présentent l'inconvénient majeur lorsqu'ils les sont au contact de l'eau, de l'air, en présence de solutions plus ou moins agressives ou implantés dans les sols, une réactivité assez grande qui conduit plus ou moins à leur corrosion, donc moins durable [2].

La corrosion est définie de différentes façons, mais au sens large, est définie comme étant une détérioration ou une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs dans lequel il se trouve (agents atmosphériques, réactifs chimiques...), Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.) [3, 4].

Une autre définition, considère que ce phénomène est l'oxydation progressive de matériaux métalliques et non métalliques par réaction d'interaction chimique et / ou électrochimique avec leur environnement [5].

En présence d'une phase liquide, la corrosion est définie en premier par *Evans* puis *Wagner* et *Traud*, comme un processus électrochimique, en ce sens qu'elle met en jeu des réactions entre des ions et des électrons [1].

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal. Nous pouvons distinguer trois types essentiels de la corrosion :

- La corrosion chimique, correspond à une réaction chimique entre le matériau métallique et un gaz ou un liquide non électrolyte [6], et à haute température sans échange d'électrons entre le métal et l'oxydant.

- La corrosion biochimique est due à l'activité vitale des divers microorganismes présentés dans le milieu sur le matériau métallique enterré sous la forme d'un "biofilm".
- La corrosion électrochimique se produit lorsque le métal est en contact avec l'électrolyte qui représente généralement le milieu agressif.

La corrosion des métaux dans des environnements aqueux est de nature électrochimique, elle est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et les agents oxydants contenus dans son environnement (eau, oxygène, acides...) Cette réaction s'écrit :

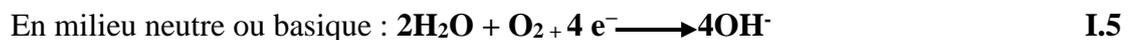
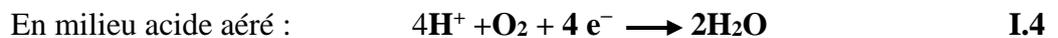
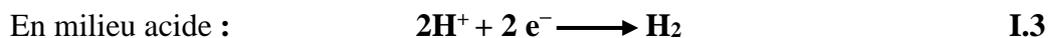


Cette réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles anodique et cathodique :

La réaction anodique correspond à la dissolution du métal :



La réaction cathodique, quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution.



Deux processus complémentaires interviennent dans un phénomène de corrosion :

- La connexion électrique entre l'anode et la cathode qui permet la circulation des électrons [7].
- Le courant passe dans l'électrolyte [8].

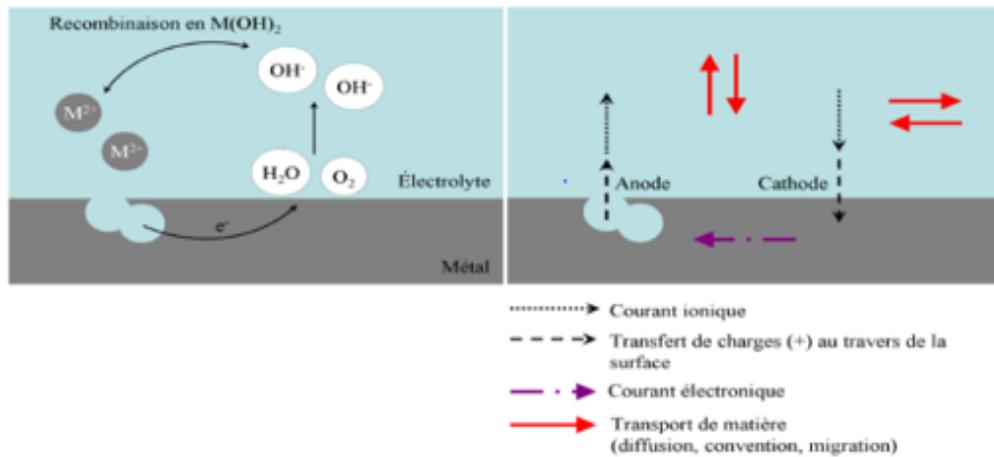
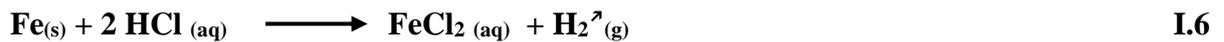
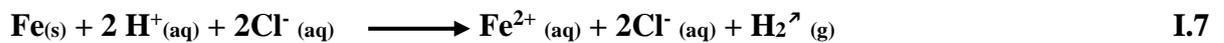


Figure I.1 : Mécanismes de la corrosion électrochimique [7]

Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction suivante :



En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc aussi écrire :



Et donc, comme les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (b) :

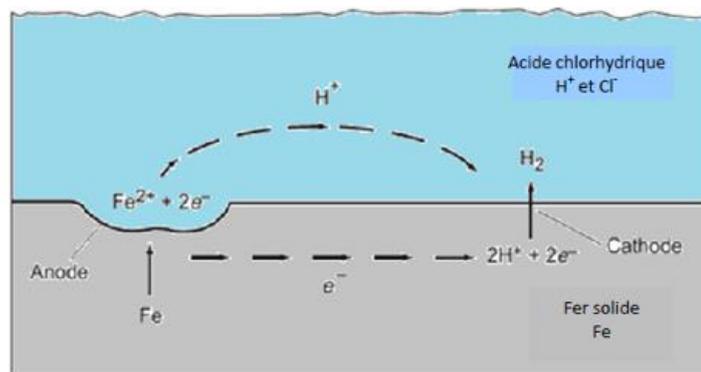


Figure I.2: Processus de corrosion électrochimique du fer dans l'acide chlorhydrique [9]

I.2. Impact environnemental et économiques de la corrosion

La corrosion cause de graves problèmes environnementaux et économiques. Ce phénomène est une donnée à prendre en compte, il peut avoir de graves effets néfastes sur l'environnement sous forme de pollution de l'eau et de l'atmosphère. Les accidents liés à la corrosion peuvent, en principe, détruire une flore ou une faune irremplaçable [9,10], en raison d'une défaillance liée à la corrosion l'éclatement des gazoducs.

La corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux, il traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. Ce phénomène entraîne un gaspillage de matières premières et d'énergie [11], son impact économique se manifeste par l'évaluation du coût de la corrosion, pour lesquels très peu d'études ont été consacrées.

La corrosion des équipements et des matériaux cause de grands dégâts dans tous les secteurs : transport, communication, bâtiment, industries chimique et pétrolière. On estime que la corrosion détruit chaque année un quart de la production annuelle mondiale d'acier (environ 150 millions de tonnes par an) [12].

En 2013, Le coût global de la corrosion était estimé à 2,5 billions USD, ce qui équivaut à 3,4 % du PIB mondial [9].

En général, les coûts de la corrosion du produit national brut représentent de 3 à 4 %, avec ces chiffres prennent en compte : le remplacement des matériaux corrodés, les réparations et les arrêts de la production [12, 13].

De ce fait, le phénomène de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques, et il a donné et donne toujours lieu à de nombreux travaux consacrés à l'étude et au contrôle de la corrosion également, et donc, il est nécessaire de connaître l'origine et le type de corrosion, pour faire un choix judicieux dans la résolution du problème.

I.3. Formes de la corrosion

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, Il existe de différentes formes de corrosion, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée en deux grandes familles : la corrosion uniforme et la corrosion localisée [14].

I.3.1 Corrosion uniforme (généralisée)

Dans ce type de corrosion, le métal est attaqué sur tous les points constitutifs de sa surface à la même vitesse par le milieu agressif [15], Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique, et par conséquent une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci par opposition aux différentes formes de corrosion localisée.

A l'échelle macroscopique on ne distingue pas les lieux cathodiques des lieux anodiques, la surface entière du métal est simultanément cathode et anode.



Figure I.3 : Corrosion générale d'une pièce en acier [1]

I.3.2. Corrosion localisée

Cette forme de corrosion s'effectue sur une partie de surface d'un matériau de façon localisée. Il provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. La corrosion localisée englobe plusieurs classes, parmi eux :

I.3.2.1 Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux de natures différentes. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif s'oxyde (anode) tandis que sur l'autre métal a lieu une réduction (cathode) et éventuellement formation d'une couche de produits de réaction (des espèces chimiques de la solution se réduisent et se déposent).

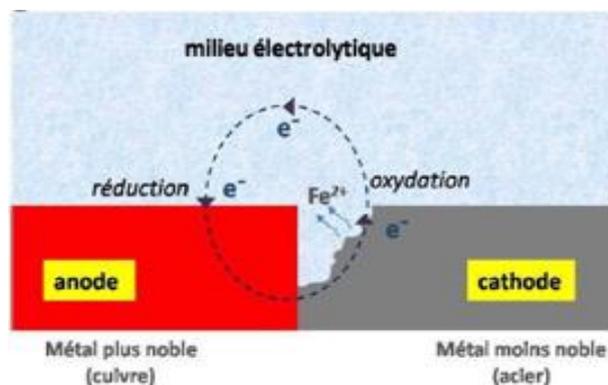


Figure I.4: Exemple de corrosion galvanique [16].

I.3.2.2. Corrosion par piqûre

Ce type de corrosion est produit par certains anions, notamment les halogénures et plus particulièrement en présence de chlorures [17], sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion [18].



Figure I.5 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable [19].

I.3.2.3. Corrosion sous contrainte

Cette forme est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes [20]. Les surfaces de rupture fissures de CSC présentent un aspect fragile et la perte de matière est généralement très faible. [21].

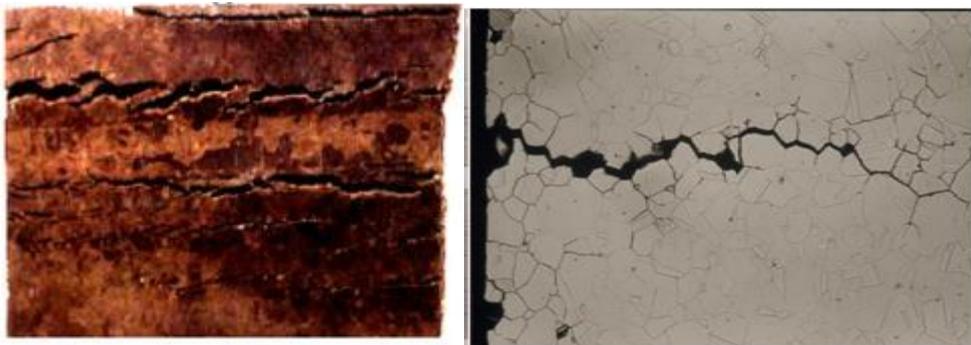


Figure I.6 : Fissures de CSC observées au microscope [19, 22].

I.3.2.4. Corrosion caverneuse

Cette forme de corrosion appelée aussi corrosion par crevasse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure métallique, créant ainsi une pile électrochimique.

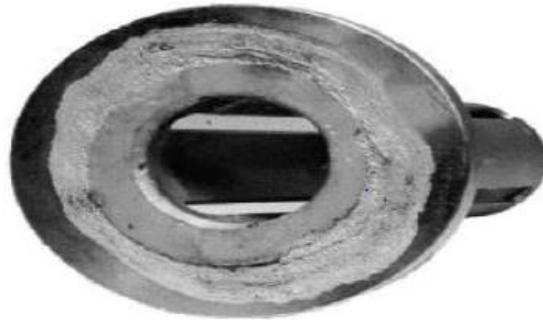


Figure 1.7 : corrosion par crevasse sous un joint [15].

I.3.2.5. Corrosion érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide [23].

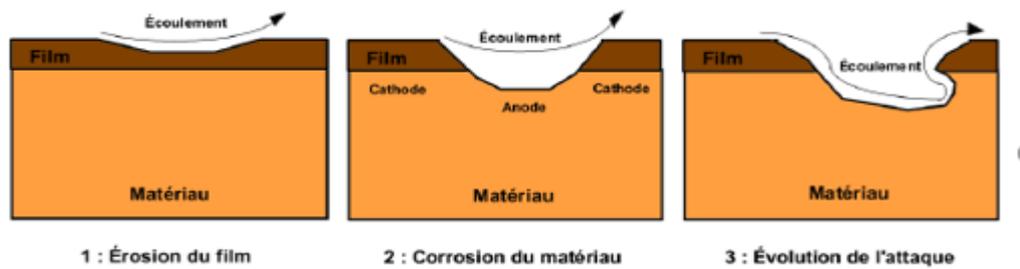


Figure I.8 : Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion [19]



Figure I.9 : Corrosion-érosion due à de fortes vitesses de circulation du fluide corrosif (pointeau de vanne en alliage nickel-cuivre) [14].

I.3.2.6. Corrosion par frottement

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

I.4. Facteurs de corrosion

La résistance de la corrosion dépend des caractéristiques du matériau et du milieu environnant à la fois [24]. Certains facteurs dus à ce phénomène dont les principaux sont les suivants :

- ❖ Facteurs liés au milieu corrosif : concentration du réactif oxydant, teneur en oxygène, résistivité du milieu et acidité du milieu...
- ❖ Facteurs liés au métal : Homogénéité du métal, composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique...
- ❖ Facteurs définissant le mode d'emploi : Etat de surface, forme des pièces, type d'inhibiteur, procédés d'assemblage et défaut de fabrication.
- ❖ Facteurs dépendant du temps : modification des dépôts protecteurs, dégradation des revêtements protecteurs et vieillissement...

I.5. Diagramme de POURBAIX du fer

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques, pouvant se produire entre un métal et l'eau, font intervenir dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution.

Ces réactions sont représentées par des droites d'équilibre dans un diagramme appelé diagramme Potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix, et divisent le plan en différents domaines de stabilité des espèces chimiques en fonction du potentiel de l'électrode et le pH du milieu. Le diagramme E-pH de corrosion du fer est représenté sur la figure I.10

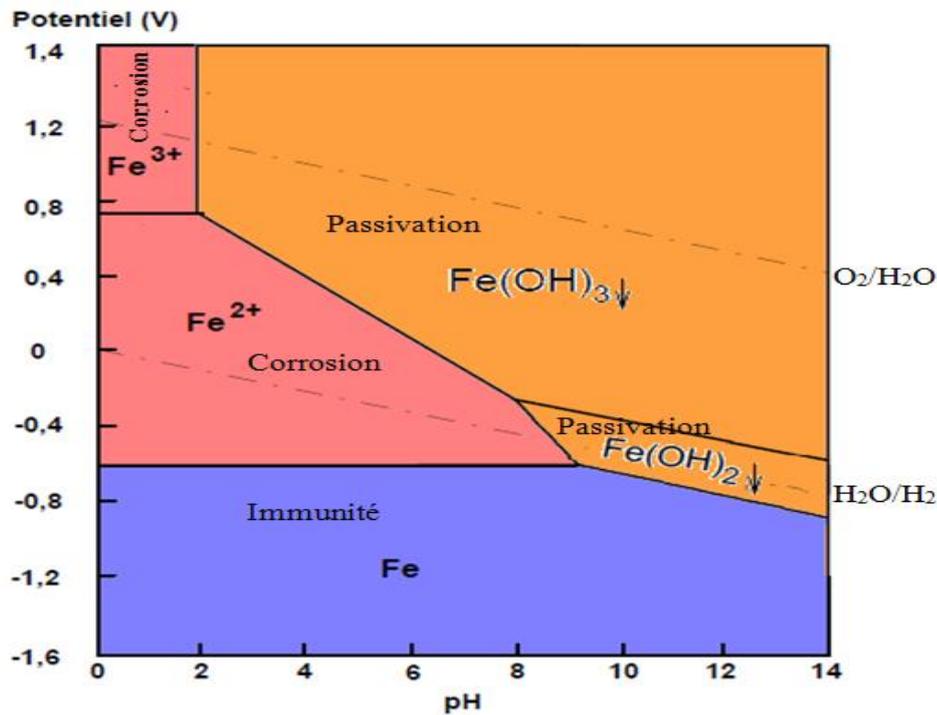


Figure I.10: Diagramme de pourbaix du fer à 25°C [1]

Le diagramme Pourbaix du fer illustre que la réaction entre le fer et l'eau peut distinguer trois domaines essentiels :

- ❖ **Domaine de corrosion :** c'est la zone où l'espèce thermodynamiquement stable est un ion du métal possède une forme soluble tel que (Fe^{2+} et Fe^{3+}).
- ❖ **Domaine de passivité :** Il s'agit d'un domaine de stabilité d'un composé solide insoluble (généralement un oxyde tel que $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$). Ces oxydes créent à la surface du métal où ils l'adhèrent et l'isolent du fluide.
- ❖ **Domaine d'immunité :** le métal est stable thermodynamiquement où aucune corrosion ne pas apparaitre.

I. 6. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

L'utilisation croissante de matériaux métalliques en raison des progrès techniques a augmenté les pertes par corrosion, ce qui a conduit à de nombreuses études pour chercher les causes et trouver les solutions, pour réduire voire stopper la corrosion [25,26]. La protection contre la corrosion peut prendre plusieurs formes en fonction des circonstances du métal corrode :

- Protection par revêtements;
- Protection électrochimique [12].
- Protection par inhibiteurs; leur utilisation est considérée comme étant la plus simple et la moins coûteuse [27].

Les inhibiteurs de corrosion ont toujours été considérés comme la première ligne de défense contre la corrosion, pour diminuer l'agressivité du milieu, ils connaissent, une large application dans de nombreuses industries [2], spécialement dans l'industrie d'extraction et de transformation du pétrole, les industries de décapage et de détartrage, les puits de pétrole et les circuits fermés.

Le tableau I.1 suivant représente le nombre de publications relatives à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion des métaux dans différents environnements

Tableau I.1 : Estimation du nombre de publication concernant l'inhibition de la corrosion entre 1951-2019 [9].

Décennie	Nombre de publications
1951-1960	29
1961-1970	1235
1971-1980	1711
1981-1990	2685
1991-2000	4819
2001-2010	9873
2011-2019	> 15000

Dans cette partie, nous avons discuté d'une revue bibliographique présentée l'application des inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement sur les inhibiteurs verts car elles sont moins dangereuses pour l'environnement, sujet de notre étude, dans la lutte contre la corrosion.

I.7. Définition

En matière de protection, un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute à un environnement en faible concentration pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger [28]. La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte (en faisant

modifier l'interface matériau/milieu) [29]. Les inhibiteurs de corrosion s'agissent d'un moyen original de lutte contre la corrosion ; on ne traite pas directement le métal, mais on intervient par l'intermédiaire du milieu. Ils agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif.

La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être utilisée en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire, durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage...

Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Cet inhibiteur doit satisfaire un certain nombre de critères, il doit : abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas affecter la stabilité des composés contenus dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il doit être compatible avec les normes de non-toxicité et peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.

I.8. Classification des d'inhibiteurs

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [12,30] soit par :

- ❖ La formulation des produits (inhibiteurs organiques, minéraux ou écologiques),
- ❖ Le mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- ❖ Les mécanismes d'interface (adsorption, précipitation ou passivation).

I.8.1. Classement selon la nature des molécules de l'inhibiteur

I.8.1.1. Inhibiteurs organiques

L'utilisation d'inhibiteur organique a été largement plébiscitée au cours de cette dernière décennie, ils sont maintenant les plus utilisés et sont préférés à celle d'inhibiteurs inorganiques, pour des raisons écologiques, d'écotoxicité essentiellement, et pour leurs propriétés inhibitrices remarquables pour inhiber la corrosion des aciers au carbone [31]. Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal, et constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels à base d'azote, de

soufre, de phosphore ou d'oxygène [32] : *amine* ($-NH_2$), *hydroxyle* ($-OH$), *mercaptan* des thiols ($-SH$), *phosphate* ($-PO_3H_2$), *carboxyle* ($-COOH$) et leurs dérivés [33]. Ces inhibiteurs de corrosion agissent par adsorption sur la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

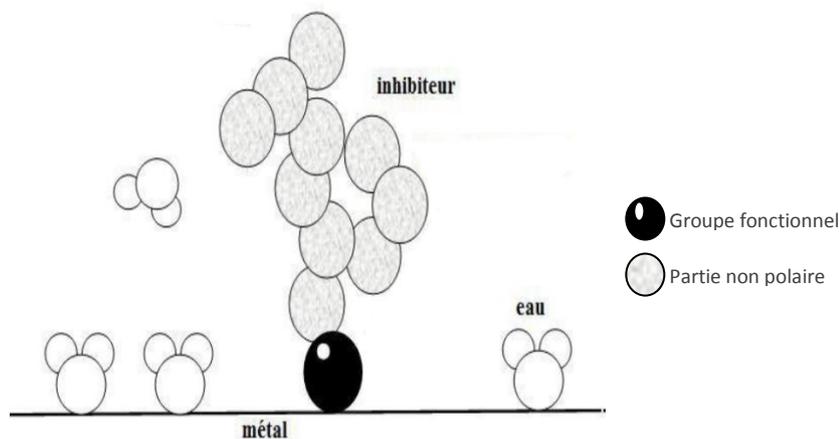


Figure I.11 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique en milieu aqueux.

I.8.1.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibitions (anions et cations). Parmi les principaux anions inhibiteurs on trouve les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc... [25], et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{+2} et Zn^{+2} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Du fait que la plupart des composés efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement, ainsi que leur coût élevé, l'utilisation d'inhibiteurs minéraux reste limitée à ce jour.

I.8.1.3. Inhibiteurs écologiques

Les inhibiteurs écologiques ou verts sont subdivisés en deux groupes : inhibiteur écologique d'origine organique et inhibiteur écologique d'origine minérale. Le terme « inhibiteur écologique » se réfère aux substances qui sont biodégradables, acceptables pour l'environnement, facilement disponibles et provenant de sources renouvelables. Certes

l'utilisation des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion date de longtemps, mais les études détaillées sur le mécanisme d'adsorption sont limitées [34].

I.8.2. Classement selon les mécanismes d'action électrochimique

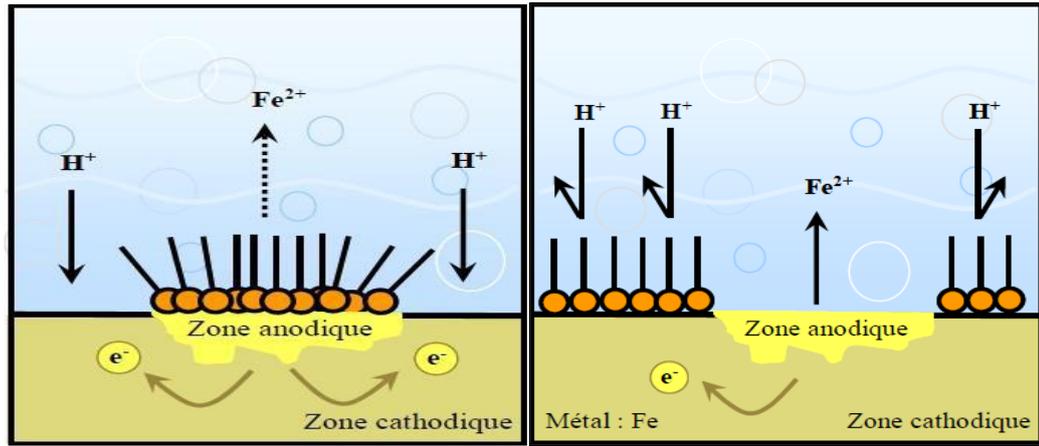
L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique. En fonction de leur mode d'action et d'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs : les inhibiteurs anodiques, cathodiques, ou mixtes.

I.8.2.1. Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont surtout employés en milieu neutre, ils diminuent la densité du courant de dissolution de l'acier et augmentent le potentiel de corrosion, et ce par formation de film protecteur sur l'anode. Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution car ils sont souvent désignés comme dangereux pour cause de leur toxicité tels que : l'orthophosphate, les chromates, les nitrites et les silicates. En effet, si la concentration ou la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film protecteur, provoquera une accélération de la corrosion des zones non protégées, souvent sous la forme de piqûres. En matière de corrosion localisée, les inhibiteurs anodiques les plus utilisées sont : le nitrite de calcium, nitrite de sodium, benzoate de sodium et le chromate de sodium [35].

I.8.2.2. Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques induisent une augmentation de la surtension cathodique, provoquant ainsi la diminution de la vitesse de la réaction cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. D'après leur mode d'action, ils sont utiles dans les environnements très acides. Ces inhibiteurs sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques, en effet, quelle que soit la réaction électrochimique contrôlant la corrosion, un inhibiteur cathodique n'est pas dangereux, ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée, même en cas de sous-dosage. Les sels de magnésium, de manganèse, de zinc et de nickel font partie de ces inhibiteurs. Ces sels diminuent le taux de corrosion du fer et de l'acier.



a) Blocage des sites anodiques

b) Blocage des sites cathodiques

Figure 1.12 : Mécanisme d'action électrochimique des inhibiteurs [7]

I.8.2.3. Inhibiteurs mixtes

L'inhibiteur mixte est un mélange regroupe les deux propriétés d'un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique, il diminue la vitesse des deux réactions partielles [36]. Ces inhibiteurs modifient peu le potentiel de corrosion [37]. Un tel inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'agent oxydant, comme le nitrate ou les chromates et un non oxydé, mais qui précipite comme orthophosphate ou silicate. Un exemple de ceux-ci est un orthophosphate + chromate, qui est très efficace même en eau salée.

I.8.3. Classement selon le mécanisme d'action interfaciale

Le mécanisme d'inhibition de corrosion est très complexe et n'a pas un mode d'action propre, unique, mais il est lié au système de corrosion. Dans la classification liée au mécanisme réactionnel qui différencie ceux-ci à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique et d'après les différentes réactions matériau/électrolyte, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs quelles que soient les conditions dans lesquelles ils sont placés : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

I.8.3.1. Inhibition par adsorption

Ils correspondent en général aux inhibiteurs organiques. L'adsorption peut être décrite par deux principaux types d'interaction qui sont responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption (une forte liaison de coordination). Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la

charge du métal, la structure chimique, de la concentration de l'inhibiteur et le type d'électrolyte corrosif [38]. La figure I.13 représente les modes d'adsorption possibles.

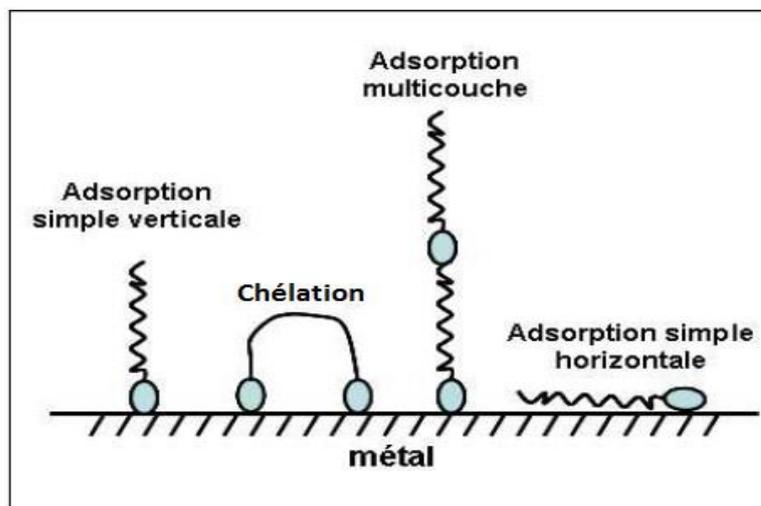


Figure I.13: Représentation schématique des modes d'adsorption des inhibiteurs organique sur la surface métallique [13]

- ❖ **L'adsorption physique** ou physisorption résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. Il est dû aux trois types de liaisons : les liaisons de Van Der Waals (toujours présentes), aux liaisons chimiques (covalentes) conduisant à la formation d'une véritable liaison chimique entre les atomes de surface et de l'inhibiteur ou aux liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, les doublets non liants des atomes O, N, S, P [9]).

La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0). Si le potentiel de corrosion du métal est inférieur à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée et lorsque le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 , l'adsorption des anions est favorisée [39].

- ❖ **L'adsorption chimique** ou chimisorption est le type d'interaction le plus important qui consiste en la mise en commun d'électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur. C'est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité plus importante de l'inhibiteur [7]. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, ce qui

favorise une adsorption et/ou formation d'un film protecteur. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [40,41]. Elle augmente donc dans l'ordre : $O < N < S < P$. Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques.

I.8.3.2. Inhibition par passivation

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxydes/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal ce qui fait diminuer la vitesse de corrosion. Ce type d'inhibition peut être obtenu par les inhibiteurs oxydants et les agents tampons qui maintiennent le pH élevé au voisinage de la surface du métal. L'un des inhibiteurs passivant par excellence, l'ion chromate CrO_4^{2-} , mais son caractère cancérigène et de sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

I.8.3.3. Inhibition par précipitation

De nombreux inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels constitués de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et en plus, ils bloquent partiellement 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, les organo-phosphates et les sels de zinc [30,42].

Les inhibiteurs de type cations métalliques comme l'ion Zn^{2+} précipitent en surface du métal grâce à une augmentation de pH local provoqué par la réduction de l'oxygène dissous.

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter des caractéristiques propres à chaque groupe de ce classement [37]. Actuellement, la recherche s'intensifie autour des composés "écologiques" tels que les carboxylates, les tannins, les acides aminés qui ont fait l'objet de travaux récents.

I.9. Comportement des inhibiteurs de corrosion dans des milieux acides

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Dans ce milieu, 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 de corrosion.

Une large expérience systématique sur l'étude de l'action des acides sur les métaux a été réalisée pour la première fois par Lomonosov [9]. L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Les composés contenant les hétéroatomes N, O, S et P se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion [7,43]. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

Trois principales classes d'inhibiteurs organiques sont essentiellement utilisées en milieu acide, Il s'agit de :

❖ *Composés organiques azotés*

Les composés organiques azotés sont actuellement les plus utilisées, ils représentent 90 % des inhibiteurs utilisés dans l'industrie pétrochimique [44], pour éviter la dissolution de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Les principaux composés organiques azotés utilisés dans des milieux acides : les amines, Les pyridines ; les polyamines, les amides, les imidazolines et les sels d'ammonium quaternaire.

❖ *Composés organiques soufrés*

L'utilisation de ces composés est moins courante que les composés azotés, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces. Selon *Bentiss* [45], les composés contenant des atomes de soufre a montré une meilleure efficacité inhibitrice anticorrosion qui est de l'ordre de 90 % pour des concentrations égales à 10^{-3} mol.l⁻¹ en milieu sulfurique. Les inhibiteurs les plus connus sont les thiourées CS(NH₂)₂, Les sulfoxydes (RR'SO) et Les thiazoles (C₃H₃NS).

❖ *Composés organiques oxygénés*

Ces composés sont peu nombreux par rapport aux composés azotés ou soufrés. Les composés les plus utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide chlorhydrique sont : l'alcool propargylique, le butyne-1-4-diol et le octyne-1-3-ol, où ils sont plus efficaces à haute température.

I.10. Isothermes d'adsorption

Le mécanisme d'interactions entre un inhibiteur et le métal nécessite des modèles décrivant ce phénomène pour les ajuster. Ces modèles sont toujours représentés par des isothermes d'adsorptions, qu'ils donnent la relation existante entre la quantité de matière adsorbée et sa concentration.

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés, mais les plus utilisés et qui sont rattachés à l'inhibiteur de corrosion peuvent souvent être représentés par l'une des deux isothermes suivantes : isotherme de Langmuir et Temkin [12].

I.10.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est le modèle le plus répandu, Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces, et considère une adsorption par blocage géométrique des sites [37]. Selon l'isotherme Langmuir, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration de l'inhibiteur C_{inh} par la relation suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad \text{I. 9}$$

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

θ : le taux de recouvrement ;

K : la constante d'équilibre de l'inhibiteur plus les valeurs de K est grandes plus l'efficacité d'inhibition est meilleure, c'est-à-dire forte interaction électrique entre l'inhibiteur et l'acier [46].

I.10.2. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin permet une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement θ , l'isotherme de Temkin est représenté par l'équation (I.10) :

$$KC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad \text{I. 10}$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées,

Si : $a > 0$: cela indique qu'il y a une attraction latérale entre les molécules absorbantes et le métal ; $a < 0$ cela indique qu'il y a une répulsion [47].

I.11. Méthodes d'évaluation des inhibiteurs de corrosion

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de la corrosion et la nature des mécanismes d'action de l'inhibiteur qui interviennent au cours de l'attaque du métal.

Les méthodes d'évaluations de la corrosion sont plus diversifiées. Les plus utilisées dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide sont : la perte de masse ; les techniques de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

I.11.1. Les mesures de pertes de masse

La mesure de perte de masse est une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique, notamment les solutions acides. Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important. Elle repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) avant et après l'immersion des échantillons d'acier au milieu corrosif subie par un échantillon de surface (S), lorsque celui-ci est immergé pendant un temps (t) connue et à température constante. La vitesse de corrosion est exprimée en ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) et donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad \text{I. 11}$$

L'efficacité inhibitrice (E %) est donnée par l'expression suivante :

$$E(\%) = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \cdot 100 \quad \text{I. 12}$$

Où V_{corr} et V_{inh} représentent respectivement la vitesse de corrosion sans et avec l'inhibiteur.

I.11.2. Méthodes électrochimiques

Les essais électrochimiques constituent une méthode plus complète pour obtenir des informations électrochimiques importantes et plus fiable puisqu'elles étudient la base du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. Ces essais apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont

correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps [45].

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux groupes : Les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires (dites transitoires).

1.11.2.1. Méthodes stationnaires

1.11.2.1.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation stationnaires permettent d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation de couches protectrices et/ou de films inhibiteurs. Cet effet peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

À l'aide d'un potentiostat, on applique différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique. Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation [48].

On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (Figure I.14), est constitué d'un montage comprenant trois électrodes, composé d'un Potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

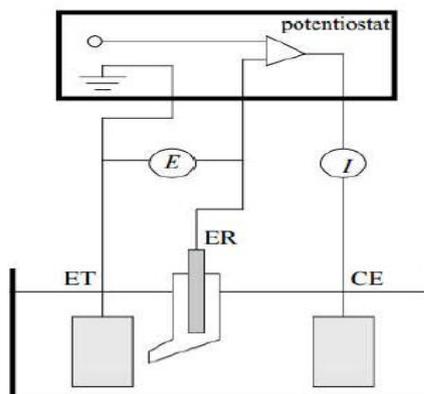


Figure I.14: Système potentiostat-cellule électrochimique à trois électrodes. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (I_{corr}), les pentes de Tafel et la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend de la cinétique régissant le processus électrochimique [32], Trois types de cinétique sont observés :

- Cinétique d'activation pure ou de transfert de charge ;
- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière ;
- Cinétique mixte (activation + diffusion).

Une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure I.15).

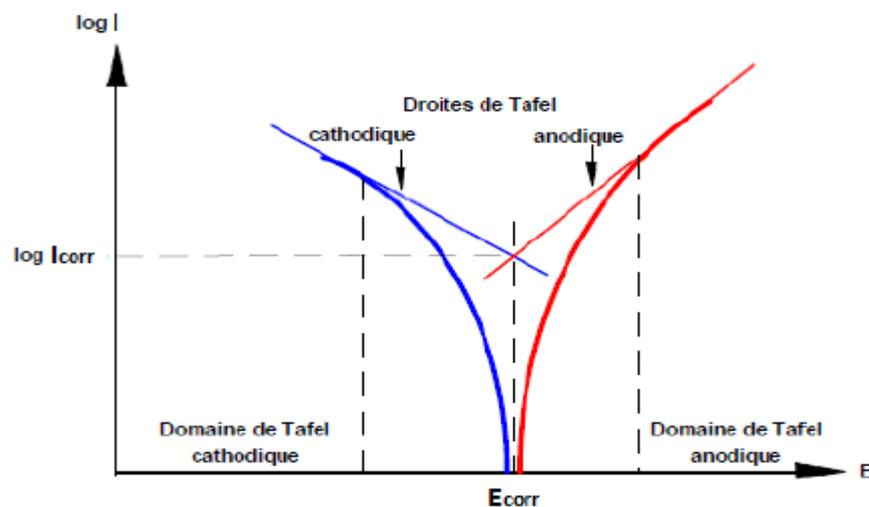


Figure I.15 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [8]

Cette méthode stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

1.11.2.2. Méthode transitoire

1.11.2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont des techniques qui permettent une analyse plus finement des différents phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface du métal. Elle semble être la méthode la plus adaptée pour étudier le système électrochimique en fonction du temps [44]. La méthode d'impédance est utilisée dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se déroulant à l'interface électrode/ électrolyte [49].

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [34].

Plusieurs avantages sont présentés par la technique SIE. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion, l'évaluation du taux d'inhibition et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [50].

a. Principe

Le principe de cette méthode consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude à un système électrochimique et à suivre la réponse en courant sur une gamme de fréquences du signal perturbateur. La représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe ($Z = Z_{re} + Z_{im}$) pour différentes fréquence est appelé diagramme de Nyquist (figure I.16).

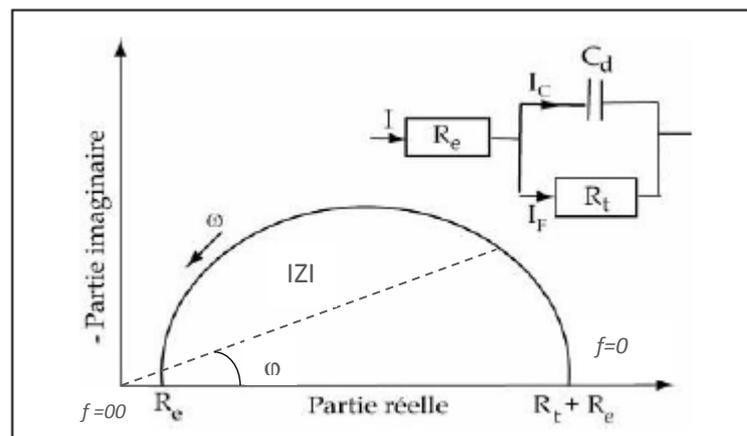


Figure I.16 : Exemple de représentation de diagramme de Nyquist d'un circuit équivalent Simple [25]

I.12. Analyse de surface par Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Certaines études de la structure et de la topographie des surfaces fournissent une information au niveau microscopique, comme la microscopie électronique à balayage, qui est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Il s'agit d'une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons très fin qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

I.13. Alternative des inhibiteurs verts

I.13.1. Aperçu bibliographique sur les inhibiteurs naturels de corrosion

Les huiles et les extraits des plantes ont pris de nos jours une importance considérable, elles sont obtenues des différentes parties de la plante : feuilles, graines, fruits, écorces, racines ou d'autres structures spéciales. Après avoir profité ses propriétés thérapeutiques, l'attention de nombreuse recherche s'oriente de plus en plus vers l'utilisation de ces dernières comme inhibiteurs dits inhibiteurs verts pour protéger l'acier contre la corrosion en milieu acide.

Les informations disponibles indiquent que 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 [39].

Depuis, l'inhibition de la corrosion de l'acier, par les huiles et les extraits de plantes, a fait l'objet de plusieurs recherches, afin de comprendre le comportement de ces produits naturels via les milieux et les matériaux d'études ce qui a permis de les classer en fonction de leurs pouvoirs d'inhibition de la corrosion en tenant compte de leurs impacts sur l'environnement.

Dans cette optique, une revue l'impression des inhibiteurs naturels travaillés par les chercheurs sur la corrosion des métaux et alliages dans différents milieux agressives va être présentée.

I.13.1. Inhibiteurs par des huiles essentielles

Il y a eu de nombreuses études et recherches sur l'utilisation des huiles essentielles de plantes comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans les milieux acides, en particulier au XXe siècle. Parmi eux :

En 2004, Les effets de l'huile d'*Artemisia* sur la corrosion de l'acier en acide chlorhydrique 1M ont été étudiés par les mesures de perte de poids, électrochimie et polarisation EIS. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité d'inhibition de la corrosion a augmenté avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur pour atteindre 87 % pour 19 g/dm³. Polarisation potentiodynamique des études ont montré que l'huile d'*Artemisia* agit essentiellement comme un inhibiteur cathodique. L'effet de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier dans HCl 1M, avec et sans huile dans la plage de température de 308-353K, a indiqué que l'efficacité d'inhibition augmentait avec la température. L'adsorption d'huile d'*Artemisia* sur l'acier est suivie de l'isotherme d'adsorption Frumkin [51].

En 2004, *Chetouani et al* [52] ont étudié l'influence de l'addition du matériau naturel, l'huile de *jojoba*, sur la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique 1M à l'aide de méthodes de mesure de la perte de poids et de polarisation électrochimique. Ils ont été constatés que le taux de corrosion était considérablement réduit en présence de *jojoba*. Ils ont prouvé que l'huile de *jojoba* est un excellent inhibiteur de corrosion car son efficacité atteint une inhibition de 100 % à 0,515 g / l d'huile de *jojoba*. L'effet de la température sur le comportement à la corrosion du fer indique que l'efficacité d'inhibition de l'huile de *jojoba* diminue très légèrement avec l'augmentation de la température. Ils ont été constatés que l'adsorption d'huile de *jojoba* sur le fer, suivi l'isotherme Frumkin,

En 2006, un autre travail de *Bouyanzer* [53] réalisé pour évaluer l'huile essentielle du *menthe Pennyroyal* (*Mentha pulegium*) PM comme inhibiteur de corrosion en milieu HCl 1M sur l'acier à l'aide de mesures de perte de poids, de polarisation électrochimique et de méthodes EIS. Sur la base des conclusions obtenues, l'huile naturelle a fonctionné comme un inhibiteur cathodique en modifiant le mécanisme de réduction de l'hydrogène. L'efficacité inhibitrice a augmenté avec la teneur en huile pour atteindre son maximum de 80 % à 2,76 g / L. Elle a également été renforcée par l'élévation de la température, laquelle des huiles

essentielles sur une surface métallique étaient adsorbées spontanément, et suivait l'isotherme de Langmuir.

En 2006, l'application de l'huile de *romarin* comme inhibiteur vert de corrosion a été testée par *Bendahou et al* [54]. Le principal constituant de l'huile de romarin est le 1,8-*cinéole*. Les études de polarisation électrochimiques ont montré que l'huile de *romarin* est un inhibiteur cathodique avec un taux d'inhibition de 73 % à une concentration de 10 g / L.

En 2010, *Bammou et al.* [55] ont testé l'huile essentielle de *Thymus satureioides* (*HETS*) comme un inhibiteur vert pour le fer dans une solution de 0,5M HCl. Les données de polarisation ont indiqué que l'huile étudiée agit comme un inhibiteur de type mixte. De plus, l'efficacité inhibitrice obtenue à partir des tests de polarisation a atteint une valeur de 87 % pour 6 g/L de (*HETS*) à 298°K, mais diminué à haute température pour atteindre 75 % à 338°K. L'énergie d'activation augmente avec la concentration d'inhibiteur.

En 2011, *Znini et al.* [56] ont utilisé des techniques électrochimiques et de perte de poids afin d'estimer l'effet inhibiteur de l'huile essentielle de parties aériennes de *Mentha spicata* L sur la corrosion de l'acier immergées dans un milieu agressif (HCl 1M). L'inhibiteur testé a montré de bonne efficacité qui s'est avérée augmenter avec la teneur en huile pour atteindre 97 % à 2,00 g / l à 298 K. Les courbes de polarisation ont révélé que cette huile naturelle agit comme un inhibiteur de type mixte. La diminution de cette efficacité est observée dans la plage de températures de 303 à 333K. L'isotherme de Langmuir a été trouvée pour décrire le type de l'isotherme d'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier.

En 2012, *Rekkab et al* [57] ont utilisé l'huile essentielle d'*Eucalyptus globulus* (*Myrtaceae*) en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier C38 en milieu 0,5 M H₂SO₄, les résultats obtenus ont montré que l'inhibition est de type mixte et l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur mais, diminue avec l'augmentation de la température. L'adsorption de l'huile essentielle sur la surface en acier C38 obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

En 2013, L'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique par l'huile essentielle de *Senecio inaequidens* a été étudiée en utilisant des

mesures de perte de poids. L'inhibition augmentait avec l'augmentation de la concentration de l'huile pour atteindre respectivement 90,56 %, à 2 g / L. L'effet de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M sans et avec l'huile essentielle de *Senecio inaequidens* à 2 g / L a également été étudié. L'inhibition a été supposée se produire via l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface en acier doux selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les résultats obtenus ont montré que l'huile essentielle de *Senecio inaequidens* pouvait servir d'inhibiteur environnemental de la corrosion de l'acier doux dans les milieux d'acide chlorhydrique [58].

En 2014, Aouinti, et al, [59] ont utilisé l'huile et l'extrait des feuilles de *Pistacia lentiscus* comme inhibiteurs de corrosion de l'acier doux en milieu 1M HCl. L'inhibiteur a été testé par les techniques de la polarisation potentiostatique. L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en huile et en extrait organique pour atteindre la valeur maximale de 96,34 % et 86,59 % à 1g / L pour l'huile et l'extrait respectivement. L'huile de *Pistacia lentiscus* et ses extraits un inhibiteur mixte et a montré un résultat de la croissance de la compacité du pansement de film protecteur. L'huile et l'extrait adsorbent sur la surface de l'acier doux selon un modèle d'adsorption isotherme de Langmuir.

En 2014, L'inhibition de la corrosion de l'acier doux a étudié en milieu 1M HCl par l'huile essentielle extraite par les parties aériennes de *Salvia Officinalis*. En utilisant de mesures de perte de poids, de polarisation potentiodynamique, de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'identification chimique par GC et GC / MS a montré que l'huile testé était prédominante par α -Thujone (22,2 %). Les mesures de polarisation de Tafel montrent que l'huile essentielle agit comme un inhibiteur de type mixte. L'inhibition s'est avérée augmenter avec l'augmentation de la concentration de l'huile essentielle de *Salvia Officinalis*. Les résultats obtenus par des mesures de perte de poids et des tests électrochimiques ont démontré que l'huile essentielle de *Salvia Officinalis* agit comme des inhibiteurs de corrosion efficaces de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M [60].

En 2015, Manssouri et al. [61] ont examiné l'effet inhibiteur de l'huile végétale issue des fruits d'*Ammodaucus leucotrichus* sur la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M. L'inhibiteur a été testé par les techniques : perte de masse suivie par une étude électrochimique. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur mais diminue avec l'augmentation de la température. Les mesures de polarisation

ont montré que l'inhibiteur étudié est de type mixte. Les résultats des mesures EIS ont indiqué que la corrosion de l'acier est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge. La linéarité des adsorptions isothermes de Langmuir a indiqué la formation d'une monocouche d'inhibiteur sur une surface en acier doux.

En 2015, le travail de *boumhara et al.* [62] est consacré à l'étude de l'huile essentielle d'*Artemisia Mesatlantica* (AMEO) comme inhibiteur vert de corrosion pour permettre la protection de l'acier au carbone dans un milieu HCl 1 M à 30°C. Des mesures de perte de poids et des techniques électrochimiques ont été couplées à des analyses de microscopie électronique à balayage (SEM) et de spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). Les données sur la perte de poids montrent que l'efficacité d'inhibition de l'AMEO augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur atteignant une valeur jusqu'à 92 % à 3 g / L. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont indiqué que l'AMEO agit comme un type mixte d'inhibiteur. L'adsorption d'AMEO sur la surface de l'acier dans une solution de HCl 1 M a suivi l'isotherme de Langmuir et la valeur correspondante de ΔG°_{ads} a révélé que le mécanisme d'adsorption de cet inhibiteur sur la surface en acier au carbone dans une solution de HCl 1 M est principalement due à la physisorption. Les études XPS ont montré que la couche inhibitrice est composée d'un mélange oxyde de fer / hydroxyde où des molécules AMEO sont incorporées.

En 2016, L'huile essentielle et l'extrait de feuilles de *Melissa Officinalis* ont été évalués comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone dans une solution de HCl 1,0 M, au moyen de mesures de perte de poids, de polarisation potentiodynamique et de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). L'étude de polarisation de Tafel a révélé que l'huile essentielle et l'extrait de *Melissa Officinalis* agissent comme des inhibiteurs de type mixte. L'inhibition s'est avérée augmenter avec l'augmentation de la concentration de l'huile et de l'extrait et de *Melissa Officinalis* pour atteindre les valeurs 94,7 % et 86,7 % respectivement. L'effet de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier doux dans 1,0 M HCl avec addition d'huile et d'extrait de *Melissa Officinalis* a également été étudié [63].

En 2016, L'effet inhibiteur de l'huile essentielle de *Carum Carvi* sur la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1 M a été étudié par différentes techniques telles que la perte de poids, la polarisation potentiodynamique et les méthodes d'impédance

électrochimique (EIS) à différentes concentrations d'inhibiteur allant de 0,6 à 3 g / L. L'huile essentielle a été identifiée par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC et GC / MS) où la carvone (67,3 %) et le limonène (28,8 %) sont les principaux composés. Les résultats de la polarisation montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'huile *Carum Carvi* pour atteindre une valeur maximale de 92 % à 3 g / L, et diminue avec l'augmentation de la température. L'isotherme de Langmuir a été trouvée pour décrire le type de l'isotherme d'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier au carbone [2].

En 2017, le travail proposé par *Toufik et al.* [64] a un objectif d'étudier et de comparer l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone, en milieu acide sulfurique (0,5 M), à l'aide d'huile essentielle de *Thymus satureioides* (TSEO) mélangée à l'huile cosmétique d'*Arganiaspinosa* (CAO) et uniquement CAO par l'utilisation de la méthode de perte de poids, la polarisation potentiodynamique et les mesures de spectroscopie d'impédance (EIS). L'analyse chimique par GC / MS montre que les principaux constituants de l'huile essentielle de *Thymus satureioides* (TSEO) étaient le bornéol (32,13 %), l' α -terpinéol (19,87 %) et le camphène (15,05 %). Les résultats obtenus par des mesures de perte de poids et des tests électrochimiques ont démontré que le mélange (CAO + TSEO) a un bon effet inhibiteur sur le métal testé dans une solution 0,5 M H₂SO₄. L'efficacité de protection augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur à atteindre, en présence de CAO + TSEO et CAO respectivement 96 % à 4g / L et 91 % à 5g / L. Les mesures de polarisation potentiodynamique montrent également que l'inhibiteur testé agit essentiellement comme un inhibiteur de type mixte. Les résultats ont démontré que (CAO + TSEO) est adsorbé à la surface de l'acier au carbone selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

En 2018, L'effet de l'huile essentielle du *cèdre de l'Atlas* (ACEO) sur la corrosion du l'acier dans la solution de HCl 1M a été étudié par *Idouhli et al* [65], par l'utilisation des courbes de polarisation et les impédances électrochimiques pour tester les performances de l'inhibiteur. L'efficacité d'inhibition dépassait 88 % à 1 g / l à 298 K et augmentait avec l'augmentation de la concentration. Les résultats électrochimiques ont indiqué que le (ACEO) agit comme un inhibiteur de type mixte avec une forte prédominance cathodique. L'évaluation de l'activation des paramètres thermodynamiques révèle que les molécules organiques de l'huile essentielle du *cèdre* et ses fractions agissent par adsorption chimique sur la surface

métallique. L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier était conforme à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, SEM et EDX.

En 2019, Tarfaoui et al. [66] ont étudié l'action inhibitrice de l'huile essentielle de rhizomes *Zingiber officinale* sur l'acier ordinaire en milieu acide (HCl) 1M à différentes concentrations : 0,5g / L, 1g / L, 1,5g / L et 2g / L, en utilisant la technique électrochimique basée sur l'enregistrement de courbes intensité-potentiel en mode potentiocinétique. Les principaux résultats ont montré que l'huile essentielle de gingembre (*Zingiber officinale*) peut ralentir ou inhiber la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Le pourcentage d'inhibition maximum est de 96 %. Il convient de noter qu'il est obtenu avec la concentration de 1,5 g / L d'huile essentielle. La mesure de la polarisation a montré que les *Zingiber officinale* sont des inhibiteurs de type mixte.

En 2020, l'activité anticorrosion des huiles essentielles obtenues à partir de deux plantes sauvages dans le sud de l'Algérie, *Asteriscus graveolen* et *Pulicariaincisa*, ont fait l'objet d'une enquête. Les huiles obtenues à partir des parties aériennes ont été testées à différentes concentrations en tant qu'inhibiteurs de corrosion au moyen de courbes de polarisation, de résistance à la polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les huiles agissaient comme des inhibiteurs efficaces contre l'acier doux dans du milieu HCl 1 M, et leur efficacité d'inhibition augmentait avec la concentration d'inhibiteur, atteignant une valeur allant jusqu'à 82,05 % à 0,3 g / L, en particulier pour *P. incisa* qui présentait le plus fort effet anticorrosion par rapport à *A. graveolens*. Une étude de polarisation a montré que l'huile de *P. incisa* était un inhibiteur de type mixte et son adsorption sur la surface métallique suit une isotherme de Langmuir [67].

En 2021, l'effet de la combinaison synergique d'extraits d'huiles essentielles de thymus mastichina et d'illicium verum (TMAV) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier à faible teneur en carbone dans une solution 0,5 M H₂SO₄ et HCl a été étudié par analyse de perte de poids, polarisation potentiodynamique, mesure du potentiel en circuit ouvert, ATF-Spectroscopie FTIR, microscopie optique et caractérisation macroscopique. Les résultats de la perte de poids et de la polarisation potentiodynamique montrent que le TMAV est plus efficace dans la solution H₂SO₄ que dans le HCl et à toutes les concentrations de TMAV. Le TMAV a présenté un effet d'inhibition de type mixte dans les deux solutions acides,

influençant fortement les configurations de tracé anodique-cathodique en ce qui concerne la concentration. Le TMAV a inhibé par adsorption par chimisorption selon les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich dans une solution de H_2SO_4 , et les isothermes d'adsorption de Frumkin et Freundlich dans une solution de HCl avec des valeurs de coefficient de corrélation entre 0,7 et 0,9. L'analyse spectroscopique FTIR a révélé les groupes fonctionnels et les liaisons atomiques responsables de l'inhibition de la corrosion [5].

D'autres études récentes ont utilisés les huiles essentielles pour la lutte contre la corrosion des aciers dans différents milieux à ($T = 298^{\circ}K$) sont rapportées dans le tableau suivant (Tableau I.2) :

Tableau I.2 : Propriétés de quelques inhibiteurs de corrosion à base d'huile essentielle en milieu HCl et H_2SO_4

Source de l'inhibiteur	Type de métal	Milieu	L'efficacité inhibitrice (E%)	Type d'inhibiteur	Réf
Huile essentielle de la <i>chamomille</i> (<i>Chamomilla recutita</i>)	Acier C38	HCl (1M)	90 % pour 2g/l.	/	[68]
Huile essentielle de " <i>Foeniculum vulgare</i> " FVS (<i>Transanethole</i> , <i>estragole</i> , <i>Fenchone</i>)	Acier doux	HCl (1M)	94 % pour 1g /l	/	[69]
Huile essentielle de <i>Lavandula multifida L</i>	Acier C38	H_2SO_4 0.5 M	72,2 % pour 2 g/l	Mixte	[70]
Huile essentielle de zeste d'orange	Acier doux	HCl 1 M	75,64 % pour 2,5 g l ⁻¹	mixte avec une action principalement anodique	[71]
Huile essentielle de <i>Salvia aucheri mesatlantica</i>	Acier	H_2SO_4 0.5 M	86,12 % pour 2 g/L.	mixte avec prédominance anodique	[72]
Huile essentielle d' <i>eucalyptus</i> et de <i>Lippia Alba</i>	Acier doux	HCl 0.5M	91,1 % d'Eucalyptus 92,6 % Lippia Alba	mixte	[73]
Huile essentielle des graines de <i>carvi</i> (<i>Carum carvi L</i>)	Acier au carbone	HCl 1M	94 % pour 1g/l	/	[74]

Huile essentielle de <i>Thymus broussonnetii</i> Boiss subsp. <i>broussonnetii</i>	Acier C38	HCl 1M	82,35 % pour 2 g/L	mixte	[75]
Huile essentielle de <i>verveine</i>	Acier doux	HCl 1M	85,5 % pour 5g /l	mixte, avec le type anodique prédominant	[76]
Huile essentielle <i>Lavande</i> (<i>Lavandula Dentata</i>)	Acier doux	HCl 1M	84,32 % pour 5ml/l	mixte (caractère anodique)	[77]

I.13.2. Inhibiteurs par d'extraits

L'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de Chélidoine (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage H₂SO₄ [1].

Pendant les années 1972 jusqu'à 2005, différents travaux ont prouvé l'efficacité inhibitrice des extraits des plantes sur la corrosion des métaux dans des milieux corrosifs parmi lesquels : les extraits de colle, de la gélatine et du son de blé [1], l'extrait aqueux d'*Opuntia ficus indica*, des feuilles *Aloe eru* et d'écorces d'orange, de mangues et de grenade [39], Tanins *Mimosa* [78], les extraits de *Swertia angustifolia*, *Accacia arabica* [28], l'extrait de banane [79], l'extrait des feuilles de bambou [9], l'extrait aqueux des feuilles d'*eucalyptus* [80], l'extrait d'*Opuntia* [81], l'extrait *Telfaria occidentalis* [82].

En 2006, *El-Etre et al.* [83], ont évalué l'effet de l'extrait de *Khillah* (*Ammi visnaga*) en tant qu'inhibiteur de la corrosion de SX 316 en milieu acide. A une concentration de 300 ppm, l'efficacité d'inhibition est de 99,3 %, mais elle diminue en fonction de la température.

En 2008, l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par l'extrait du poivre noir dans la solution de H₂SO₄ à 1M l'extrait a agi comme un bon inhibiteur et l'adsorption obéit à l'isotherme de Temkin. L'étude de l'impédance électrochimique et au microscope à balayage électronique fournit d'autres preuves de la protection [84].

En 2011, l'inhibition de corrosion a été étudié en présence de l'extrait de Café moulu de l'acier au carbone dans une solution de 1M HCl, les résultats ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur où elle a atteint 95 % pour 400 mg/Let l'inhibiteur est de type mixte [85].

En 2012, l'adsorption et l'inhibition de la corrosion de l'extrait de feuilles d'*Osmanthus fragran* (OFLE) sur l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique 1 M ont été réalisées selon les techniques de polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), microscopie à force atomique (AFM) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les résultats obtenus ont montré que OFLE a agi comme un inhibiteur de type mixte très efficace et peut atteindre une valeur maximale est de 95,3% pour 0,340 g. L⁻¹. Le modèle de Langmuir a été testé pour décrire le comportement d'adsorption d'OFLE sur la surface de l'acier. Les résultats AFM et FTIR indiquent la présence d'un uniforme et un film adsorbant dense sur la surface en acier, qui inhibe efficacement la corrosion de l'acier au carbone [86].

En 2013, l'extrait de *Punica granatum* (LPGE) a été étudié en tant qu'inhibiteur vert pour la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M, en utilisant des mesures de perte de poids et de polarisation potentiodynamique. Les résultats obtenus ont révélé que la LPGE a bonnes propriétés inhibitrices pour la corrosion de l'acier doux, avec un rendement d'environ 94 % à une concentration de 1 g / L [87].

En 2014, l'extrait aqueux d'*Ortie* a été utilisé comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans milieu d'acide chlorhydrique. Les techniques de perte de masse, polarisations potentiodynamiques et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisés. L'efficacité d'inhibition obtenue est de 97% Pour une concentration de 1,5 mg cm⁻³[88].

En 2016, l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans 1 M H₂SO₄ a été étudiée en présence d'extraits de feuilles de *Citrus aurantium* comme inhibiteur amical, en utilisant une technique de perte de poids. Le résultat obtenu a révélé que les extraits de feuilles de *Citrus aurantium* réduisent la vitesse de corrosion. L'efficacité d'inhibition s'est avérée augmenter avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur alors que la température montre le contraire. Une efficacité était de 89 % à 40 °C et une concentration d'inhibiteur de 10 ml / l. L'adsorption d'extraits de feuilles de *Citrus aurantium* s'est avérée suivre le modèle isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption étaient d'environ 20 kJ / mol, ce qui indique une adsorption physique entre des molécules chargées et un métal chargé [89].

En 2018, l'étude de l'extrait de fruits de *Ficus religiosa* par l'utilisation des techniques électrochimiques et analyse de surface a montré que l'extrait de fruits de *Ficus*

religiosa a eu une bonne efficacité inhibitrice pour l'acier doux en 0,5M H₂SO₄, où l'efficacité inhibitrice a atteint 92,26 % pour une concentration 500 mg/L [90].

En 2019, une étude de la plante médicinale (*Hammada scoparia*; HSP) en tant qu'inhibiteur de corrosion sur l'acier au carbone dans une solution de HCl 1,0 M a été mise en œuvre. Plusieurs méthodes ont été utilisées comme la perte de poids, les mesures électrochimiques et l'analyse de surface. Les courbes de polarisation montrent que l'extrait de HSP agit comme un inhibiteur mixte de type à prédominance cathodique. L'analyse des résultats indique que l'ajout de l'extrait HSP provoque l'augmentation de R_{ct} à 292 Ω cm² à 1000 mg L⁻¹ et par conséquent le taux l'efficacité augmente à 91,44 %, mais elle diminue avec la température dans la plage de 303 à 333 K. L'ajustement théorique de différentes isothermes a également été étudié. Il a été trouvé que les résultats obéissent à l'isotherme de Langmuir. Les analyses de surface par FT-IR, UV-vis, SEM, EDX et DRX montrent que la morphologie de surface de l'acier a complètement changé après l'ajout d'extrait HSP [91].

En 2021, le pouvoir inhibiteur d'une série de trois dérivés d'anisole a été étudié en milieu acide 1M HCl par différents électrochimiques (stationnaire /transitoire) et des méthodes théoriques (DFT / Simulations de dynamique moléculaire). Les résultats montrent une bonne efficacité inhibitrice qui dépasse 80 % à une concentration optimale de 10³M pour tous les inhibiteurs. Les méthodes expérimentales ont révélé un caractère mixte de tous les inhibiteurs étudiés qui s'adsorbent sur la surface métallique selon le modèle de Langmuir et inhibent la corrosion selon un processus de transfert de charge. Un calcul théorique des descripteurs quantiques globaux et locaux et des simulations de dynamique moléculaire a été entrepris pour expliquer le mécanisme de l'inhibition [92].

D'autres extraits utilisés pour l'inhibition de la corrosion des aciers au carbone dans différents milieux à (T = 298°K) sont rapportées dans le tableau suivant (*Tableau I.3*)

Tableau I.3 : Propriétés de quelques inhibiteurs de corrosion à base des extraits en milieu HCl et H₂SO₄.

Source de l'inhibiteur	Type de Métal	Milieu	L'efficacité inhibitrice	Type d'inhibiteur	Réf
Extrait de <i>Schinus terebinthifolius</i>	Aacier au carbone	HCl 0,5 M	93,3 % à 900 ppm	mixte mais principalement cathodique	[93]

Extrait de feuille de <i>Ginkgo (GLE)</i>	Acier X70	HCl 1M	90,0 % pour 200 mg/L	mixte	[94]
Extrait de <i>henné</i> et de ses principaux constituants	Acier doux	1M HCl.	92,06 % est obtenue à 1,2 g/l.	mixte	[95]
Extrait de <i>Tiliacordata</i>	Acier au carbone	HCl 1M	96 % pour 300 mg /L	mixte.	[96]
Les extraits alcaloïdiques d' <i>Aspidosperma album</i> et de <i>Geissospermum laeve</i>	Acier C38	HCl 1M	90 % (Aa) et 92 % (Gl) pour une concentration de 100 mg/L	mixte	[39]
Extrait des feuilles de <i>Ginkgo</i>	Acier laminé à froid	HCl 1 à 5M et H ₂ SO ₄ de 0,5 M à 2,5M	91 % pour 100 mg/l dans HCl 1M et (80 %) pour 100 mg/L dans H ₂ SO ₄ 0,5M	mixte en HCl 1M inhibiteur cathodique en H ₂ SO ₄ 0,5M	[97]

I.14. Conclusion

La corrosion est un phénomène très dangereux créant des pertes économiques importantes. Ce qui a conduit le monde à orienter sa réflexion pour trouver des solutions adaptées pour l'éviter dès la phase de conception jusqu'à sa réalisation, pour le contrôle de la corrosion devient facile à mettre en œuvre et peu onéreux et pour garantir une certaine durée de vie à un objet, tel que la protection par l'injection des inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ces solutions reposent sur la connaissance des données de base de fonctionnement de protection, leurs limites d'utilisation, et leur conformité avec les réglementations liées à la protection de l'environnement naturel.

Références bibliographiques

- [1] Dob K. ; Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux. Thèse de doctorat en Génie Mécanique. Université de Skikda. (2018).
- [2] El Hattabi L., EL Moudane M., Harhar H., Bellaouchou A., Ghanimi A., Guenbour A., J. Costac, Desjobert J. M. and Tabyaoui M. ; Evaluation of Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 1M HCl medium by essential oil of seed *Carum Carvi*. *Journal of Materials and Environmental Science*. 7(9) : 3162-3178(2016).
- [3] AFNOR ; « Corrosion des métaux et alliages : terme principaux et définition » NF EN ISO 8044, Paris, 78(2000).
- [4] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Comité des techniciens. Circuits eau de mer : traitement et matériaux, éditions Technip Paris, (1993)
- [5] Tolulope Loto R. and Keme Ororo S. ; Electrochemical studies of the synergistic combination effect of thymus mastichina and illicium verum essential oil extracts on the corrosion inhibition of low carbon steel in dilute acid solution. *Open English*. 11 :1-13 (2021).
- [6] Perin R., Pierre J. and Charff C., *Chimie industrielle*, 2^{ème} édition, 240-241(1999).
- [7] Serghini I. M. ; Etude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux. Thèse de Doctorat en Chimie-Physique ; Université Mohammed V, Rabat, (2016).
- [8] Djellab M. ; Corrosion des installations pétrolières : Effet de la synergie des ions iodures et des inhibiteurs naturels sur la protection contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieux acides. Thèse de Doctorat en Science. Université de Biskra, (2019).
- [9] Derfouf-T. H. ; Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M. thèse de Doctorat en sciences ; université de Tlemcen, (2019).
- [10] Petrović Z. C. ; Catastrophes caused by corrosion, *Military Technical Courier/Vojnotehnicki Glasnik*, 64(4) : (2016).
- [11] Normand B. ; Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique : Presses polytechniques et universitaires romandes, (2004).
- [12] Landolt D. ; Corrosion et chimie de surface des métaux–Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 12 : (1993).
- [13] Lebrini M. ; Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2005).
- [14] Rouibah K. ; 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, USTHB, (2003).
- [15] Hamadi L. ; Étude comparative de la corrosion localisée d'un acier ordinaire et d'un acier inoxydable. Mémoire de magistère en mécanique; Université de Batna, (2014).
- [16] Bensabra H. ; Cours de Corrosion et Protection des Métaux, Option : Génie des Matériaux, Université de Jijel, (2016).
- [17] Chakri S. ; Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique. Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux ; Université Pierre et Marie Curie, (2015).
- [18] Grosogeat B., Colon P. ; La Corrosion, Support de Cours (Version PDF), Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, (2009-2010).

- [19] Matériaux Métalliques "Phénomènes de Corrosion, 4ième partie " Les différentes formes de corrosion aqueuse".
- [20] Le Bozec N., Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion. Thèse de doctorat en Chimie Fine, Université de Bretagne occidentale, (2000).
- [21] García C., Martin F., De Tiedra P., Heredero J.A. et Aparicio M.L. ; Effects of prior cold work and sensitization heat treatment on chloride stress corrosion cracking in type 304 stainless steels, *Corrosion Science*. 43 : 1519–1539(2001).
- [22] Durif É. ; Caractérisation du couplage mécano-électrochimique en pointe de fissure lors de la Fissuration assistée par Corrosion Sous Contrainte - cas du Zircaloy-4 en milieu aqueux halogéné, thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2012).
- [23] El bakouri H. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. Université Mohammed 1 – Oujda, (2008).
- [24] Mehibil R. ; Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Thèse de Magister. Université de Skikda, (2008).
- [25] Boulkroune M. ; Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide. Thèse de doctorat en science, Université de Constantine, (2014).
- [26] Dong, S.; Zhao, B.; Lin, C.; Du, R.; Hu, R.; Zhang, G. X., Corrosion behavior of epoxy/zinc duplex coated rebar embedded in concrete in ocean environment. *Construction and Building Materials*, 28 (1) : 72-78(2012).
- [27] Fedrizzi, L. ; Azzolini, F. ; Bonora, P. L., The use of migrating corrosion inhibitors to repair motorways' concrete structures contaminated by chlorides. *Cement and Concrete Research*, 35 (3) : 551-561(2005).
- [28] Norman, E., *NACE Glossary of Corrosion Terms*. Materials Protection, 4(1) : 79(1965).
- [29] Constantin F. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de. Thèse de doctorat, université de Pitești-Roumanie, (2011).
- [30] Bradford S. ; Corrosion and Protection, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992).
- [31] El Azhar M., Mernari B., Traisnel M., Bentiss F. and Lagrenee M., Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles in acidic media. *Corrosion Science*, 43 (12) : 2229-2238(2001).
- [32] Hamani H. ; Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff. Thèse de doctorat, Université de Sétif, (2015).
- [33] Nmai C. K. ; Multi-functional organic corrosion inhibitor. *Cement and Concrete Composites*, 26 (3) : 199-207. (2004).
- [34] El hattabi L. ; Valorisation de *carum carvi*, *thymus vulgaris* et *thymus satureioides*, trois plantes marocaines aux activités antimicrobiennes et antioxydantes et aux propriétés anticorrosives. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat. (2017).
- [35]. Dariva, C.G. and Galio A.F. Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, 16 : (2014).
- [36] François R., Corrosion et dégradation des matériaux métalliques : Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés, Édition Technip, (2009).
- [37] Khoukhi F. ; Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz). Mémoire de magister, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, (2008).

- [38] Touhami F., Aouniti A., Abed Y., Hammouti B., Kertit S. and Ramdani A. ; Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic Derivatives. *Corrosion Science*, 42 : 929-940 (2000).
- [39] Faustin M. ; Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve*. Thèse de Doctorat en Chimie, Université des Antilles et de la Guyane, (2013).
- [40] TrabANELLI G. ; Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, 119(1987).
- [41] McCafferty E. ; Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279(1979).
- [42] Landolt D. ; Corrosion et chimie de surfaces des métaux ; Presses polytechniques et universitaires romandes, (1997).
- [43] Gurudatt D. M., Mohana K. N., Tandon H. C. ; Adsorption and corrosion inhibition characteristics of some organic molecules containing methoxy phenyl moiety on mild steel in hydrochloric acid solution. *Journal of Materials Discovery*, (2016).
- [44] Kouache A. ; Ammonium quaternaire du platfromt : synthèse et application a l'inhibition de la corrosion acide d'acier. Thèse de magistère, Université de Blida, (2011).
- [45] Bentiss F. ; hétérocycles pentaatomiques : synthèse organique, étude des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes. Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de Lille, (2006).
- [46] Pathak, R. K. and Mishra P. ; Drugs as Corrosion Inhibitors. *International Journal of Science and Research*. 5 (4) : 671-677(2015).
- [47] Azooz R. E. ; EDTA as a corrosion inhibitor for Al in 0.5 M HCl: adsorption, thermodynamic and theoretical study. 6: 235-251(2016).
- [48] Béranger G. et Mazille H. ; Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et Phénomènes. édition Lavoisier, Paris. 139-160(2002).
- [49] Mezhoud B. ; Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers. Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2011).
- [50] Jaubert L. ; Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques. Thèse de doctorat, Université de Lyon, (2004).
- [51] Bouyanzer A. and Hammouti B. ; A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel. *Pigment and Resin Technology*. 33(5) : 287–292(2004).
- [52] Chetouani A., Hammouti B., Benkaddour M. ; Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution by jojoba oil. *Pigment and Resin Technology*. 33 : 26–31(2004).
- [53] Bouyanzer A., Hammouti B., Majidi L., Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl. *Materials Letters*, 60(23) : 2840-2843(2006).
- [54] Bendahou M., Benabdellah M., Hammouti B. ; A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2 M H₃PO₄. *Pigment and Resin Technology*. 35(2) : 95-100(2006).
- [55] Bammou L., Chebli B., Salghi R., Bazzi L., Hammouti B., Mihit M. and Idrissi H. Chemical characterization and electrochemical study. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 3(3) : 173-178(2010).
- [56] Znini M., Bouklah M., Majidi L., Kharchouf S., Aouniti A., Bouyanzer A., Hammouti B., Costa J., Al-Deyab S.S. ; Chemical Composition and Inhibitory Effect of Mentha Spicata Essential Oil on the Corrosion of Steel in Molar Hydrochloric Acid. *International Journal of Electrochemical Science*. 6 : 691 – 704(2011).
- [57] Rekkab S., Zarrok H., Salghi R., Zarrouk A., Bazzi L., Hammouti, B. and Kabouche Z. ; Green corrosion inhibitor from essential oil of Eucalyptus globulus (Myrtaceae) for C38 steel

in sulfuric acid solution. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3(4): 613–627(2012).

[58] Andreani S., Znini M., Paolini, Majidi L., Hammouti B, Costal J., Muselli A. Application of Senecio Inaequidens Essential Oil and Its Fractions as Eco-friendly Inhibitors of Mild Steel Corrosion in 1M HCl Solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 8 : 11896 – 11915(2013).

[59] Aouinti F., Elmsellem H., Bachiri A., Fauconnier M.L., Chetouani A., Chaouki B., Aouniti A. and Hammouti B. ; Plants as a source of green corrosion inhibitors on mild steel in hydrochloric acid : The case of oil extract of leaves of Pistacia lentiscus from Saida Morocco, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(7) : 10-23(2014).

[60] El ouadi Y., Bouyanzer A., Majidi L., Paolini J., Desjobert J. M., Costa J., Chetouani A., et Hammouti B. ; Salvia officinalis essential oil and the extract as green corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(7) : 1401-1416(2014).

[61] Manssouri M., El Ouadi Y., Znini M., Costa J., Bouyanzer A., Desjobert JM., Majidi L. ; Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in HCl solution by the essential oil from fruit of Moroccan *Ammodaucus leucotrichus*. *Journal of Materials and Environmental Science*. 6(3) : 631-646(2015).

[62] Boumhara K., Tabyaoui M., Jama C., Bentiss F. *Artemisia Mesatlantica* essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution : Electrochemical and XPS investigations. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (2015).

[63] Nahlé A., ElOuadi Y., Bouyanzer A., Majidi L., Paolini J., Desjobert J.M., Costa J., Chahboun N., Zarrouk A. and Hammouti B. ; Evaluation of *Melissa Officinalis* Extract and Oil as Eco-friendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Chloride Solutions. *Oriental Journal of Chemistry*. 32(4) : 1909-1921(2016).

[64] Taoufik F., Anejjar A., Asdadi A., Salghi R., Chebli B., EL Hadek M. and Idrissi Hassani L. M. ; Synergic effect between *Argania spinosa* cosmetic oil and *Thymus satureioides* essential oil for the protection of the carbon steel against the corrosion in sulfuric acid medium. *Journal of materials and Environmental Sciences*. 8(2) : 582-593(2017).

[65] Idouhli R., Oukhrib A., Koumya Y., Abouelfida A., Benyaich A. and Benharref A. ; Inhibitory effect of Atlas cedar essential oil on the corrosion of steel in 1 m HCl. *Corrosion Reviews*, (2018).

[66] Tarfaoui K., Ouakki M., Galai M., Nehiri M., Ebn Touhami M., Barhada N., et Ouhssine M. ; Valorization of the essential oil of *Zingiber officinale* by its Use as inhibitor against the corrosion of the carbon steel in acid medium hydrochloric acid 1M. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 8(1) : 17-24(2019).

[67] Chaib F., Allali H., Benali O. and Flamini G. ; Corrosion inhibition effects of the essential oils of two Asteraceae plants from South Algeria. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*. 18 :129-136(2020) .

[68] Ben Hmamou, D., Salghi, R., Zarrouk, A., Hammouti, B., Al-Deyab, S.S., Bazzi, Lh., Zarrok, H., Chakir, A., Bammou, L. ; Corrosion Inhibition of Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium by Chamomile Essential Oils. *International Journal of Electrochemical Science*. 7 : 2361 – 2373(2012).

[69] Bouoidina A., Chaouch M., Abdellaoui A., Lahkimi A., Hammouti B. et al. ; Essential oil of *Foeniculum vulgare* : antioxidant and corrosion inhibitor on mild steel immersed in hydrochloric medium. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 64 (5) : 563-572(2017).

[70] Znini M., Paolini J., Majidi L., Desjobert J. M., Costa J., Lahhit N. and Bouyanzer A. ; Evaluation of the inhibitive effect of essential oil of *Lavandula multifida* L. on the corrosion

behavior of C38 steel in 0.5 M H₂SO₄ medium. *Research on Chemical Intermediates*. 38 : 669–683(2012).

[71] Bensouda Z. El Assiri E H., Sfaira M., Ebn Touhami M., Farah A. and Hammouti B. ; Extraction, Characterization and Anticorrosion Potential of an Essential Oil from Orange Zest as Eco-friendly Inhibitor for Mild Steel in Acidic Solution. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 5 : 84(2019).

[72] Znini M., Majidi L., Bouyanzer A., Paolini J., Desjobert J. M., Costa J. and Hammouti B. Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄. *Arabian Journal of Chemistry*. 5 : 467–474(2012).

[73] Andrés F. Gualdrón, Erika N. Becerra, Dario Y. Peña, José C. Gutiérrez, Haydée Q. Becerra. Inhibitory effect of *Eucalyptus* and *Lippia Alba* essential oils on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Journal of Material of Environmental Science*. 4 (1) : 143-158(2013).

[74] Nehiri M., Aouanei E.M., Hmounie D., Ouhssine M. and Bourkhiss B. ; Valorisation de l'huile essentielle de l'espèce *Carum Carvi L* par son utilisation comme inhibiteur contre la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide Chlorhydrique 1M. *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*. 6(3) : 153-159(2018).

[75] Chebli H., Zaafrani M., Batah A., Berrabah M., Mziouid A., Heimeur N., Chebli B. and Salghi R. ; Chemical Composition and Green Anticorrosive Potential of *Thymus broussonnetii* Boiss subsp. *broussonnetii* Essential Oils in Hydrochloric Acid Medium. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 5 : 13(2019).

[76] Ben Hmamou D., Salghi R., Zarrouk A., Zarrouk H., Errami M., Hammouti B., Afia L., Bazzi L. and Bazzi L. ; Adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by verbena essential oil. *Research on Chemical Intermediates*. 39(3) : 973-989(2013).

[77] El Ouadi Y., Lahhit N., Bouyanzer A., Majidi L., Elmsellem H., Cherrak K., Elyoussfi A., Hammouti B. and Costa J. ; Chemical Composition and Inhibitory Effect of Essential Oil of *Lavande (Lavandula Dentata)* LD on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid (1M). *Arabian Journal of Chemical and Environmental Researches*. 1(2) : 49–65(2015).

[78] Martinez S. and Stern, I., Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 31(9) : 973-978(2001).

[79] Tantawi, S. H. and Selim, I. Z., Improvement of concrete properties and reinforcing steel inhibition using a natural product admixture. *Journal of Materials Science and Technology*, 12 (2) : 95-99(1996).

[80] Pravinar K., Hussein A., Varkey G. and Singh G. ;Inhibition effect of aqueous extracts of Eucalyptus leaves on the acid corrosion of mild steel and copper. *Transaction of the SAEST*, 28 : 8-12(1993).

[81] El-Etre A.Y. ; Inhibition of aluminum corrosion sing *Opuntia* extract. *Corrosion Science*. 45 : 2485-2495(2003).

[82] Oguzie E.E. ; Inhibition of acid corrosion of mild steel by *Telfaria occidentalis* extract. *Pigment and Resin Technology*, 34 : 321-326(2005).

[83] El- Etre A. Y. ; Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel. *Applied Surface Science*. 252 : 8521-8525(2006).

[84] Khamis E., Abd-El-Nabey B.A., Abdel-Gaber A.M., Abd-El-Khalek D.E. ; 26th Water Treatment Technology Conference, Alexandria San Stefano, Egypt.7–9(2008).

[85] Vasconcelos Torres V., Salgado Amado R., Faia de Sa C., Lopez Fernandez T., Alberto da Silva Riehl C., Guedes Torres A. and D'Elia E. ; Inhibitory action of coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science*. 53 : 2385-2392(2011).

- [86] Lingjie L., Xueping Z., Jinglei L., Jianxin H., Shengtao Z. and Fusheng P. ; Adsorption and corrosion inhibition of Osmanthus fragran leaves extract on carbon steel. *Corrosion Science*. 63 : 82–90(2012).
- [87] Abboud Y., Chagraoui A., Tanane O., El Bouari A. and Hannache H. ; Punica granatum leave extract as green corrosion inhibitor for mild steel in Hydrochloric acid. *MATEC Web of Conferences*, 5 : 04029(2013).
- [88] Zaabar A., Aitout R., Makhloufi L. , Belhamel K. and Saidani B. ; Inhibition of acid corrosion of mild steel by aqueous nettle extracts. *Pigment and resin technology*, 43(3) : 127-138(2014).
- [89] Hassan K. H., Khadom A.A. and Kurshed N. H. ; Citrus aurantium leaves extracts as a sustainable corrosion inhibitor of mild steel in sulfuric acid. *South African journal of Chemical Engineering*. 22 : 1-5(2016).
- [90] Haldhar R., Prasad D., Saxena A., and Kumar R. ; Experimental and theoretical studies of Ficus religiosa as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 9 : 95-105(2018).
- [91] Derfouf H., Harek Y., Larabi L., Basirun W. J. and Ladan M. ; Corrosion inhibition activity of carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid medium using *Hammadascoparia* extract: gravimetric and electrochemical study, *Journal of Adhesion Science and Technology*, (2019).
- [92] Bouoidina A., Ech-chihbi E., El-Hajjaji F., El Ibrahim B., Kaya S. and Taleb M. ; Anisole derivatives as sustainable-green inhibitors for mild steel corrosion in 1 M HCl: DFT and molecular dynamic simulations approach. *Journal of Molecular Liquids*. 324 : 115088 (2021).
- [93] Shalabi K. and Nazeer A.A. ; Adsorption and inhibitive effect of Schinus terebinthifolius extract as a green corrosion inhibitor for carbon steel in acidic solution. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 51(5) : 908-917(2015).
- [94] Qiang Y., Zhang S., Tan B., and Chen S. ; Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. *Corrosion Science*. 133 : 6-16(2018).
- [95] Ostovari A., Hoseinie S., Peikari M., Shadizadeh, S.R. and Hashemi, S.J. ; Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science*. 51(9) : 1935-1949 (2009).
- [96] Fouda A., Abousalem A., and El-ewady G. ; Mitigation of corrosion of carbon steel in acidic solutions using an aqueous extract of *Tilia cordata* as green corrosion inhibitor. *International Journal of Industrial Chemistry*.8(1) : 61-73(2017).
- [97] Deng S. and Li X. ; Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science*. 55 : 407–415(2012).

CHAPITRE II

Caractéristiques physico-chimiques des huiles de plantes

II.1. Introduction

Depuis l'Antiquité, la nature est considérée comme une source riche des plantes aromatiques et médicinales, elle offre les éléments nécessaires à la survie de l'espèce humaine. Les plantes naturelles occupent une place très importante dans la médecine traditionnelle, et sont largement employées dans divers soins de santé pour leurs effets thérapeutiques. En effet, l'utilisation des herbes et ces huiles essentielles est en croissance dans la plupart des pays du monde grâce à la présence d'un certain nombre de substances actives intéressant le monde industriel [1].

Parmi les pays, l'Algérie, par sa position géographique et de sa diversité bioclimatique bénéficie une richesse en plantes aromatique et médicinales incontestable existant à l'état spontané (Armoise, Romarin, Menthe, Thym, Origan, etc.) ou en culture (Rosier, Verveine, Jasmin, Lavande, etc), qui intéresse de plus en plus les chercheurs.

C'est dans ce contexte que nous avons pu choisir quatre plantes aromatiques de la région du Sud et de l'Ouest Algérien appartenant aux deux familles distinctes : les astéracées ; il s'agit de *Artemisia Absinthium L* (AAL) et *Artemisia Judaica L* (AJL) et les anacardiées ; il s'agit de *Schinus Molle L* (SML) et *Pistacia Lentiscus L* (PLL).

Avant d'aborder l'extraction et l'identification des composants par analyse spectrale de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) des Huiles testées de ces plantes, une étude botanique des plantes étudiées s'impose.

II.2. Présentation des plantes testées

II.2.1. Famille des Astéracées

La famille des Astéracées (asteraceae) ou Composées (Compositae) est la famille la plus large des plantes à fleurs qui comprend près de 23 000 espèces réparties en 1500 genres, dont 408 espèces réparties en 109 genres dans le Sahara algérien [2]. C'est une famille d'une grande importance tant pour son utilisation en industrie alimentaire qu'en thérapeutique. Elle forme approximativement 10 % de la flore du monde [3]. Elle est présente dans toutes les régions du monde principalement dans les régions tempérées et à l'exception des pôles. Les astéracées peuvent être annuelles, bisannuelles ou vivaces. On y trouve surtout des plantes vivaces et à feuilles alternes. Ces plantes sont herbacées mais elles sont également représentées par des arbres, des arbustes ou des lianes, certaines sont également succulentes [4]. Les principaux genres sont *Senecio* avec 1500 espèces, *Vernonia* : 1000 espèces, *Helichrysum*: 500 espèces, *Artemisia* : 400 espèces,.. [5]. La famille des Astéracées offre de

nombreuses plantes médicinales et aromatiques dont le genre *Artemisia* que nous avons choisi.

II.2.1.1. Le genre *Artemisia* (Armoise)

Le genre *Artemisia* est l'un des genres les plus répandus et les plus largement distribués de la famille des Astéracées ; il comporte une grande partie d'espèces utilisée comme plantes médicinales en médecine traditionnelle. Ce genre a des herbes ordinairement odorantes. Un grand nombre d'armoises (environ 250 espèces) sont réparties à travers l'hémisphère nord [6]. On en trouve aussi en Afrique du sud et dans l'Ouest de l'Amérique du sud.

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

Les principales espèces d'*Artemisia* qui ont été déterminées en Algérie : *Artemisia herba alba* Asso ; *Artemisia Absinthium* L ; *Artemisia Campestris* L. ssp. *Eu-campestris* Briq et Cav ; *Artemisia campestris* L. ssp. *Glutinosa* (J. Gay) Batt ; *Artemisia arborescens* L ; *Artemisia atlantica* Coss et Dur ; *Artemisia alba* Turra ; *Artemisia judaica* L ; *Artemisia verlotorum* Lamotte ; *Artemisia vulgaris* [7].

Les deux espèces que nous avons choisies du genre *Artemisia* sont l'*Artemisia Absinthium* L et *Artemisia Judaica* L. Nous décrivons ci-dessous leurs caractères botaniques, répartitions géographiques ainsi que leurs compositions chimiques.

II.2.1.1.1. Classification botanique des *Artemisia* étudiées

La classification botanique place *Artemisia Absinthium* L et *Artemisia Judaica* L dans :

- **Embranchement** : Spermaphytes.
- **Sous-embranchement** : Angiospermes.
- **Classe** : Eudicots ou dicotylédones.
- **Sous classe** : Asteridées
- **Ordre** : Astérales.
- **Famille** : Astéracées.
- **Genre** : *Artemisia*.
- **Espèce** : *Artemisia Absinthium* L., *Artemisia Judaica* L.

II.2.1.1.2. *Artemisia Absinthium L*

II.2.1.1.2.1. Présentation de la plante étudiée : *Artemisia Absinthium L*

L'*Artemisia Absinthium*, plante herbacée, vivace fait partie de la famille des Astéracées, cette plante est l'une des plus anciennes plantes médicinales répertoriées. Cette plante est connue aussi sous différents autres noms tel que : Absinthe, grande Absinthe, herbe aux vers, Armoise amère ... [8]

Il s'agit d'une espèce d'armoise, très répandues en zones arides et semi arides. C'est une plante que l'on va retrouver un peu partout dans le monde, mais en particulier en Europe centrale et méridionale (dans les zones tempérées) ainsi qu'en Asie, en Afrique du Nord et de certaines régions de l'Amérique [9]. Autrefois, l'absinthe était utilisée comme agent principal dans la parfumerie des aliments et des boissons [10]. Elle remplace la menthe pour parfumer le thé surtout en période hivernale [11].

II.2.1.1.2.2. Noms communs et description botanique

- ✓ **Nom scientifique** : *Artemisia Absinthium L.*
- ✓ **Français** : Absinthe.
- ✓ **Anglais** : Wormwood.
- ✓ **Arabe** : Chadjrat-meriem, Chiba.

L'Absinthe est petite arbuste de couleur vert cendrée et d'une odeur forte et aromatique, vivace de 1m de hauteur et se produit tout au long de l'année. La tige très rameuse, droite, duveteuse, portent des feuilles velues, opposées à la base puis alternées sur le reste de la plante, découpées en trois lobes dentés ; et portent une pubescence dense et soyeuse sur les deux faces (figure II.1A). Elles sont vertes grisâtres au-dessus et vertes argentées en dessous (figure II.1B). La floraison a lieu de juillet à septembre. Les rameaux portent à leurs extrémités de petites fleurs globulaires de couleur jaunes, disposés en grappes composées, ramifiées (figure II.1C). Le fruit est un akène de petite taille, lisse et sans aigrette [8,12]. L'essence d'absinthe (*Artemisia Absinthium L.*) s'accumule dans les nombreuses glandes oléifères sécrétrices de la plante (en particulier au niveau de la feuille) [13].

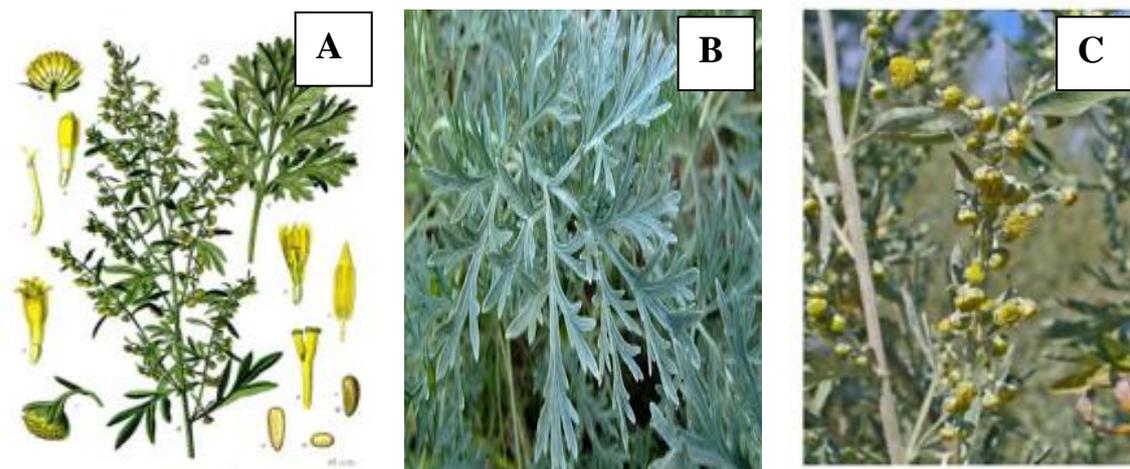


Figure II.1 : *Artemisia Absinthium L* : les feuilles [A,B]et les fleurs [C] [14]

II.2.1.1.2.3. Propriétés thérapeutiques

L'Artemisia Absinthium L est l'un des meilleurs toniques stomatiques contre la dyspepsie, la gastrologie, la paresse digestive et les insuffisances hépatiques [15,16]. Elle est également utilisée dans le traitement de la fièvre chronique et comme antispasmodique [17]. L'absinthe est aussi utilisée pour favoriser la cicatrisation des plaies cutanées [18].

La teinture d'absinthe favorise la digestion, elle aide le corps à retrouver sa vitalité après une longue maladie.

D'autres propriétés ont été démontrées pour cette espèce ; Elle possède des vertus stimulantes, stomachiques et une action antitoxique en cas d'intoxication au plomb [19], antiseptique et diurétique. C'est également un insecticide efficace sur les pucerons et cochenilles [10]. L'absinthe a des propriétés anti-inflammatoires, Antipyrétiques, anti-cancérigènes, antibactériennes, antifongiques, anti-oxydantes [20], antidépresseur, digestif, carminatif, stimulant et cholérétique [21].

Au Maroc, les feuilles écrasées et mélangée avec l'huiles d'olive chaude sont utilisées en goutte à l'intérieure de l'oreille contre l'otite [22].

En Algérie, elle employée en usage interne comme remède digestif [23], la macération à froid avec le lait caillé souvent utilisé pour diminuer le taux de glycémie (antidiabétique) [24]. Les racines sont utilisées en décoction pour traiter l'ulcère gastrique [25].

De même, l'huile essentielle de cette plante est connue pour ses effets Antimicrobienne [26], Antifongique [27], Anti malarique, Insecticide ou Insectifuge [28]. L'analyse chimique des extraits a montré que son huile volatile est riche en thuyone, qui a été signalé comme vermifuge [29].

II.2.1.1.3. *Artemisia Judaica L*

II.2.1.1.3.1. Présentation et répartition géographique de la plante

L'Artemisia Judaica L (AJL) est connue en Algérie (Targui) « téharagélé ». Elle appartient à la famille des Astéracées. C'est une plante aromatique vivace qui pousse largement dans le désert lit des rivières dans le Sahara algérien, dans les déserts et la péninsule du Sinaï en Égypte [30], dans les parties sud-ouest de la Moyen-Orient, Frontières Jordanie-Arabie Saoudite [31]. Elle est répandue au Sahara Central et pousse dans la chaîne montagneuse du Hoggar de 1 200 à 1 800 mètres d'altitude. Elle a une très forte odeur qui embaume les lieux et se reconnaît parfois à plusieurs kilomètres.

Ce petit arbuste se développe dans des conditions désertiques avec une moyenne de 100 mm pluie par an [32].

Dans le Tassili, il ne pousse pas au-dessus de 1800 m. *L'Artemisia judaïca L* est rencontrée dans l'oued sablonneux.

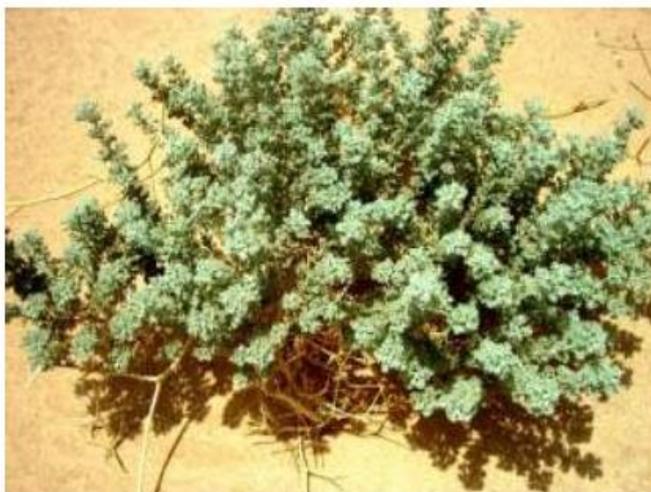


Figure II.2: Image de l'espèce *Artemisia Judaica L* [14].

II.2.1.1.3.2. Noms communs et Description botanique

- ✓ **Nom scientifique** : *Artemisia judaica L* [33].
- ✓ **En Français** : Armoise de Judée
- ✓ **En Arabe** : Chouhiya, baatharam, Chih.

L'Artemisia judaïca L est un semi-arbuste vivace très rameux, formant de grosses touffes très denses, vert bleuté avec 1,50 m de long. Les tiges sont plus ou moins ligneuses, les

feuilles sont petit alternées, sessile très divisées en lobes courts, elles sont couvertes d'un duvet argenté [34]. Elle a des capitules jaunes bombés, jaune pâle, assez gros (Figure II.3).

Le feuillage de la plante dégage une odeur agréable de toute la plante. Il fleurit au début du printemps.

Les fleurs sont groupées en pâles têtes hémisphériques discoïdes jaunes de 3 mm de diamètre entouré de bractée, à involucre laineuses et contenant 10 à 20 fleurons [35]. Les fruits sont des akènes petits ne dépassant pas 5 mm en taille.



Figure II.3 : *Artemisia judaïca L* [14]

II.2.1.1.3.3. Propriétés thérapeutiques

Pendant de nombreuses années *l'Artemisia. Judaica L* a une bonne réputation parmi les herbes médicinales.

Dans la tradition de la population du sud Algérien, Les feuilles séchées *d'Artemisia Judaica L* sont avalées avec un verre d'eau pendant les fêtes afin d'éviter les désagréments intestinaux. Cette plante est utilisée pour diminuer le risque de l'athérosclérose.

La plante a une activité antibactérienne, anti-inflammatoire et antipyrétique [36].

En Egypte, Elle est utilisée par la population Egyptienne dans le traitement des troubles gastro-intestinaux [37], la mauvaise vue, les maladies cardiovasculaires, les troubles de la peau, le système immunitaire affaibli, l'athérosclérose et le cancer [35,38].

Elle est très appréciée pour ses effets antispasmodiques et vermifuges. En raison de ses vertus prophylactiques, une branche est souvent attachée aux poignets des bébés et les petits enfants circoncis [34].

multiples travaux ont publié sur *l'Artemisia Judaïca L*. Ils ont montré que les deux principaux constituants d'huile essentielle d'*Artemisia judaïca L* : pipéritone et trans-cinnamate d'éthyle possèdent une activité insecticide contre *Callosobruchus maculatus* et une activité antifongique contre les champignons pathogènes pour l'homme et les végétaux [39]. L'huile essentielle d'*A. Judaïca L* possède un pouvoir fumigatif et un effet insecticide répulsif fort sur *Callosobruchus Maculatus* [40].

II.2.2. Famille des anacardiacées

La famille botanique anacardiacées appelée aussi térébinthacées, constitue une importante famille de plantes angiospermes dicotylédones. Elle comprend 73 genres et environ 850 espèces dans le monde [41]. Les espèces de cette famille sont des arbres, des arbustes ou des lianes à feuilles alternes, composées et imparipennées, que l'on rencontre surtout dans les régions tropicales à subtropicales et dans les régions tempérées de l'hémisphère Nord. La plupart des espèces de cette famille sont caractérisées par une production importante en huile essentielle [42].

II.2.2.1. Classification botanique

L'identification botanique de *Schinus Molle L* (SML) et *Pistacia lentiscus L* (PLL) sont présentées ci-dessous.

- **Embranchement** : Spermaphytes
- **Sous embranchement** : Angiospermes
- **Classe** : Dicotylédones
- **Sous classe** : Rosidae
- **Ordre** : Térébintales ou Spindales
- **Famille** : Anacardiacées
- **Genre** : Schinus, Pistacia
- **Espèce** : *Schinus Molle L*, *Pistacia lentiscus L*.

II.2.2.2. *Schinus Molle L*

II.2.2.2.1. Présentation de la plante *Schinus Molle L*

Schinus Molle L est un arbre à feuilles aromatiques appartenant à la famille des Anacardiacées, elle est utilisée traditionnellement comme plante médicinale [43].

C'est une espèce originaire d'Amérique du Sud, introduit dans la plupart des régions tropicales et subtropicales comme la figure (II.4) démontre [44], il est largement répandu en dehors de son aire géographique d'origine, il pousse dans l'Amérique du nord et Centrale, l'Afrique, le Moyen-Orient, et est cultivé autour de la Méditerranée dans le sud de l'Europe.

Schinus molle s'adapte à tous les climats, mais il se plaît généralement sur le littoral méditerranéen [43].



Figure II.4 : Carte géographique de distribution du *Schinus Molle L* [45].

II.2.2.2.2. Nom commun et description botanique

- ✓ **Nom scientifique** : *Schinus Molle L*
- ✓ **En français** : Faux poivrier ou poivrier d'Amérique [33]
- ✓ **En anglais** : Pepper tree, California pepper tree, Chilean pepper tree, false pepper
- ✓ **Nom arabe** : felfekadeb, FelfelRafiaa El Awrak

La *Schinus molle* est un arbre de croissance rapide, son bois est durable et résistant, il peut atteindre jusqu'à 15 mètres de hauteur, ramure arrondie, jeunes branches étalées ou pleureuses, jeunes rameaux lisses, à moelle abondante (Figure II.5).



Figure II.5 : *Schinus Molle L* [14]

Les feuilles sont vertes jaunâtre pennées de l'arbre mesurent de 2 à 6 cm de longueur. Ils sont formés par 19 à 41 folioles alternatives, elles émettent une odeur poivrée.

Les fleurs sont abondamment formées en panicules aux extrémités des branches tombées ; Ils sont petits et de couleur blanc-jaunâtre, elles apparaissent de juin à septembre. C'est une espèce dioïque ; c'est-à-dire que les fleurs mâles et femelles sont produites dans des plantes séparées. Les fruits sont des drupes rondes de 5 à 8 mm de diamètre et produisent des grappes avec des centaines de baies qui peuvent se former toute l'année. Les graines passent du vert au rouge puis au noir.

Les fruits ne mûrissent pas tous en même temps, elles se trouvent à l'intérieur de la grappe dans différents stades de maturité [46]. L'écorce, les feuilles et les baies sont aromatiques lorsqu'elles sont écrasées.

II.2.2.2.3. Propriétés thérapeutiques

Des recherches sur les bienfaits de faux poivrier sont toujours d'actualité, car cette plante est connue pour leur intérêt médicinal traditionnel, à savoir dans le traitement digestif, astringentes, stimulantes, un balsamique, purgatif, diurétiques, antihémorragique, mastication, les affections stomacales, digestives, toniques et antivirales [42,43], les maladies génito-urinaires [46]. Mais cette espèce n'est pas utilisée en thérapeutique en Algérie [42].

Les études expérimentales menées des extraits de *Schinus molle L*, ont montré que cette plante exerce plusieurs effets biologiques, tels que : hypotensive [47], antitumorale [41,48], antibactérien [49], antifongique, anti-inflammatoire, antiseptique, antispasmodique et expectorant [50], analgésique [51] et antidépresseur [52] et Anti-rhumatisme.

Autres effets médicinaux des huiles de l'écorce sont connus pour traiter l'ulcère, l'urétrite, les verrues, les plaies et les maladies vénériennes [46], Les feuilles broyées sont appliquées localement comme enduits. La perfusion est également préparée pour laver la zone affectée.

II.2.2.3. *Pistacia Lentiscus L*

II.2.2.3.1. Présentation et répartition géographique de la plante étudiée

Pistacia lentiscus L ou *Pistachier lentisque* est un arbuste à feuillage persistant à odeur de résine fortement âcre [53], poussant sur tout le bassin méditerranéen.

Pistacia lentiscus L est un arbrisseau à croissance très lente, appartenant à la famille des *Anacardiacees*, que l'on trouve couramment en sites arides Asie et région méditerranéenne de l'Europe et d'Afrique jusqu'aux Canaris [54,55]. L'aire de répartition de genre de *Pistacia* est illustrée dans la figure (II.6).

En Algérie, *Pistacia lentiscus L* est présent dans diverses régions sur le long du tell et dans les zones forestières [56], on le retrouve à l'état sauvage, dans les maquis, et les garrigues dans tout type de sol, subhumide et semi-aride [57]. Il préfère les terrains siliceux. Sa limite méridionale se situe aux environs de Saïda, sa présence au sud de l'Atlas saharien n'est pas signalée [58].

Pistacia lentiscus L est une espèce connue pour ses vertus médicinales. Plusieurs études ont également révélé certains de leurs effets biologiques et pharmacologiques. La vaste utilisation de cette plante de la pharmacopée arabe et européenne depuis les anciens temps en médecine traditionnelle (soigner quelques irritations de la peau, la chute de cheveux et certains maux gastriques) est justifiée par sa richesse en composants chimiques ayant une odeur aromatique telle que les huiles essentielles, les flavonoïdes, les tanins...

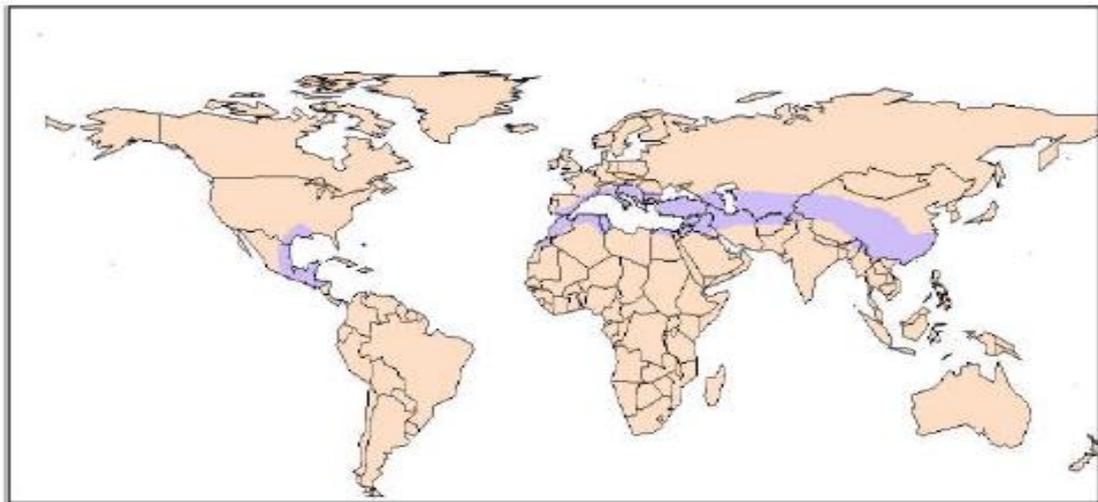


Figure II.6 : l'aire de répartition du genre *Pistacia* [59]



Figure II.7: Image de l'espèce de Pistachier lentisque [14]

II.2.2.3.2. Nom commun et description botanique

- ✓ **Nom scientifique :** *Pistacia Lentiscus L*
- ✓ **En Français :** lentisque et arbre au mastic
- ✓ **En Anglais :** lentisk
- ✓ **En arabe local :** Darou, dherou ou drou

Pistacia lentiscus L est un arbrisseau dioïque thermophile de 1 à 3 m de hauteur [60], sclérophylle, se développant dans des secteurs chauds à basses altitudes et dans les abrités et ensoleillés à altitudes moyennes.

Le *Pistacia lentiscus L* est caractérisée par :

■ **Fleurs :** Les fleurs sont petites, de 2-3 mm de large, constituent des denses grappes spiciformes, vertes ou rougeâtres, unisexuées, Elle dégage une odeur forte et désagréable et forment des racèmes à l'aisselle des feuilles.

Les fleurs mâles et femelles poussent sur des arbustes différents ; Les fleurs femelles (figure II.8 A₁) sont de couleur vert jaune et les fleurs mâles sont rouge foncé (figure II.8 A₂).

Les fleurs mâles et femelles poussent sur des arbustes différents, les mâles ont 5 petits sépales dont émergent 5 étamines rougeâtres reposant sur un disque nectarifère. Les femelles, à 3 ou 4 sépales à un ovaire supère avec un style court à 3 stigmates. La période de floraison de mars à juin.

■ **Feuilles :** Sont persistantes, paripennées, et possèdent un nombre pair de folioles 4 à 10, elliptiques et lancéolées, alternées, coriaces, composées, entières et sessiles, la rachi est ailée entre les paires de folioles. Elles sont vert sombre et brillantes au-dessus, pâles en dessous figure II.8 B.

■ **Fruit :** Le fruit de lentisque est une petite drupe globuleuse, c'est une drupe rouge, puis noire à maturité, qui est complète à l'automne, arrondie, d'environ 4mm qui renferme un seul noyau à une seule graine (figure II.8 C).

■ **Les branches :** tortueuses et pressées, forment une masse serrée (Figure II.8 D).

■ **L'écorce :** rougeâtre lisse sur les jeunes branches et vire au gris avec le temps. Quand on incise l'écorce la plante laisse s'écouler une résine irritante non colorée à odeur forte.

■ **Résine :** connue sous le nom de « mastic », est recueillie par l'incision du tronc de cet arbuste fait écouler un suc résineux nommé mastic qui, une fois distillé, fournit une essence employée en parfumerie [61]. Ce produit résineux de couleur jaune claire émet une odeur balsamique relativement forte (figure II.8 E).

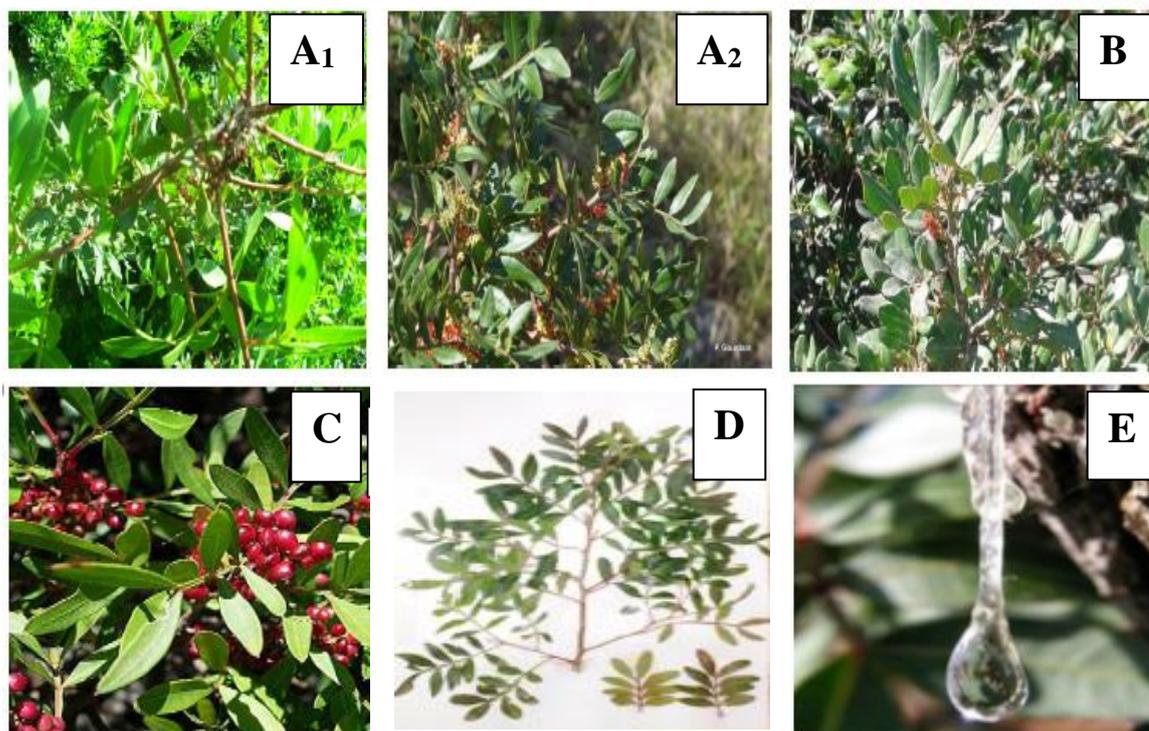


Figure II.8 : Représentent les fleurs [femelles **A₁**, mâles **A₂**], les feuilles [**B**], les fruits [**C**], la branche [**D**] et le Mastic [**E**] de *Pistacia lentiscus* L [59].

II.2.2.3.3. Propriétés thérapeutiques

Parmi les plantes médicinales qui connue pour ses propriétés médicinales et utilisées depuis longtemps pour traiter des pathologies et pour améliorer la santé, *Pistacia Lentiscus* L. Les parties aériennes de *Pistacia Lentiscus* L. sont traditionnellement utilisées dans le traitement de l'hypertension et possèdent des propriétés stimulantes et diurétiques [62]. La gomme de mastic de *lentisque* a été utilisée par les guérisseurs traditionnels pour soulager l'inconfort abdominal supérieur, les maux d'estomac, la dyspepsie et l'ulcère gastro-duodéal [63]. En outre, La résine de *Pistacia Lentiscus* a été traditionnellement considérée comme un agent anticancéreux, en particulier contre les tumeurs du sein, du foie, de l'estomac, de la rate, et de l'utérus [64] ; il est réputé contre les maux de dents et maux de tête [65]. Cette résine est utilisée comme antiseptique du système respiratoire ; anti-*Helicobacter pylori* [66] ; contre l'hypertension [67] ; dans le traitement d'eczémas, contre les infections de la gorge, les troubles digestifs et la diarrhée [68,69] ; de jaunisses, d'asthmes, et comme antipyrétique et anti-inflammatoire [69].

Plusieurs études ont également rapporté que l'huile essentielle des parties aériennes de *Pistacia lentiscus* L. possède des différentes activités biologiques et pharmacologiques appréciables telles que les antifongiques, antibactériens et antimicrobiens [56]. L'huile

essentielle est aussi employée par voie orale contre les problèmes respiratoires d'origine allergique et les ulcères de l'estomac les brûlures cutanées dans la médecine traditionnelle [55,60]. En plus l'huile de fruits du lentisque est souvent utilisée comme un remède d'application locale externe sous forme d'onguent pour soigner les brûlures ou les douleurs dorsales [71].

En Algérie cette huile est employée par des personnes dans la médecine traditionnelle comme antidiarrhéique [72]. Elle est également préconisée dans le traitement des douleurs d'estomac et dans le cas de la circoncision.

Les feuilles sont pourvues d'activités anti-inflammatoire, antibactérienne, antifongique, antipyrétique, astringente, hépato protective, expectorante et stimulante [61,67].

II.3. Matériel végétal

Notre étude porte sur les parties aériennes (les tiges et les feuilles) de *Artemisia Absinthium L* (AAL) et *Artemisia Judaica L* (AJL) poussant à l'état sauvage ont été rassemblées au niveau de la région d'Hoggar dans la wilaya de Tamanrasset au sud Algérien pendant la période hivernale 2018.

Pour les fruits de *Schinus Molle L* (SML) et *Pistacia Lentiscus L* (PLL), ils ont été collectées durant la période février - avril dans la commune de Sidi Boubekeur, wilaya de Saida, la région Ouest des hautes plaines de l'Algérie (*figure II.9*). Ces plantes ont été choisies pour étudier le maximum de plantes à l'échelle nationale en raison de leur disponibilité, produit naturel, la non toxicité et leur prix peu coûteux. Le matériel végétal de chacune des quatre plantes a été séchée à température ambiante et à l'abri de la lumière pendant quelques jours.

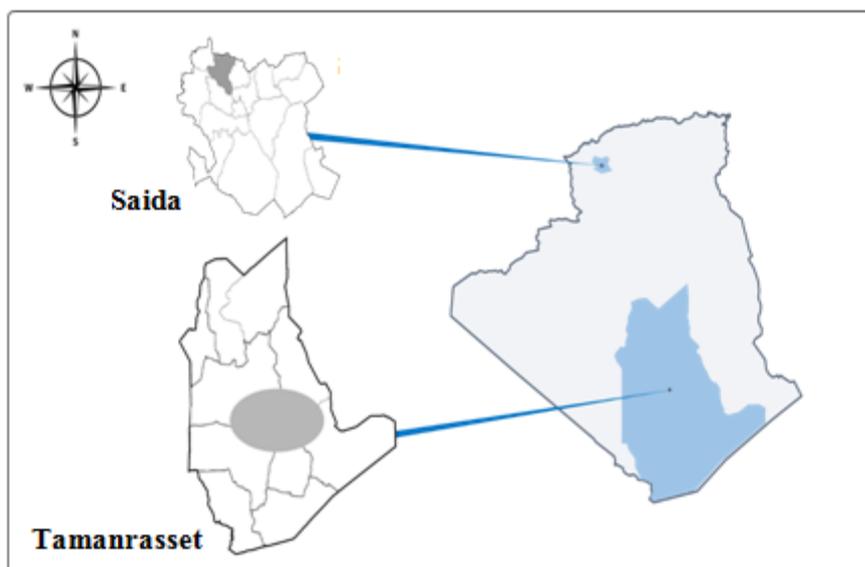


Figure II.9: Localisation géographique de la wilaya de Saida et de Tamanrasset

II.4. Caractérisations phytochimiques

Le screening ou criblage phytochimique est un ensemble des techniques et méthodes de préparation et d'analyse des substances organiques naturelles de la plante, il permet de détecter de façon qualitative les différents composés chimiques présents naturellement dans les tissus végétaux par des réactions de caractérisation. Ces réactions sont basées soit sur la formation de complexes insolubles en utilisant les réactions de précipitation, soit sur la formation de complexes colorés, en utilisant des réactions de coloration [73], par des réactifs spécifiques à chaque famille de composé.

Cette technique permet de mettre en évidence les alcaloïdes, les saponines, les flavonoïdes, les tannins...

La détection de quelques composés est réalisée par l'utilisation des méthodes décrites par EL-Haoud et al [73] ; Kalla [74] et Bammou et al [56].

- Les composés appartenant au groupe des flavonoïdes ont été mis en évidence par la réaction à l'acide chlorhydrique

- La caractérisation des tanins a été faite par la réaction au chlorure ferrique.

- La recherche des alcaloïdes a été faite à l'aide des réactifs généraux de caractérisation des alcaloïdes. Deux réactifs ont été utilisés : le réactif de Mayer et le réactif de Wagner.

- La recherche des saponosides est basée sur la propriété qu'ont les solutions aqueuses contenant des saponosides de mousser après agitation.

- La recherche des stérols et des terpènes s'est faite grâce à la réaction de Chloroforme- acide sulfurique. Les différentes méthodes sont exposées en annexe1.

Les résultats ont été évalués comme suit :

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

Le screening phytochimique des extraits des quatre plantes étudiées permet de mettre en évidence la présence de certains groupes de familles chimiques au niveau des tissus végétaux de nos plantes. La phytochimie qualitative est basée sur des réactions précipitation ou un changement de couleur par des réactifs chimiques spécifiques réalisée sur les extraits, préparés selon le protocole décrit à l'Annexe 1. Les résultats obtenus par les tests phytochimiques effectués sur les quatre plantes étudiées sont représentés Ci-dessous dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : les Résultats de screening phytochimique des différentes espèces végétales AAL, AJL, SM et PLL.

Les extraits de plantes Composées organiques	<i>Artemisia Absinthium L (AAL)</i>	<i>Artemisia Judaica L (AJL)</i>	<i>Schinus Molle L (SML)</i>	<i>Pistacia lentiscus L (PLL)</i>
Les flavonoïdes	+	++	++	+++
Les tanins	++	++	+	+++
Les alcaloïdes	+	-	-	-
Les saponines	++	++	++	-
Stérols	-	++	+	++

(-): absent; (+) : faible; (++) : moyenne; (+++) : importante.

D'après le Tableau II.1, on observe la présence de certains métabolites secondaires dans l'extrait aqueux de différentes plantes étudiées.

Ces tests révèlent clairement la présence avec des quantités variées des flavonoïdes, tanins et stérols dans les quatre extraits étudiés (*AAL*, *AJL*, *SML* et *PLL*), alors que ce dernier est absent dans l'extrait d'*AAL*.

Concernant les saponosides, des teneurs moyennes sont enregistrés dans tous les extraits alors qu'ils se sont révélés absents dans l'extrait de *PLL*.

Les alcaloïdes sont absents dans tous les extraits sauf ceux trouvés dans les extraits AAL en faibles quantités.

II.5. Huiles essentielles

Une huile essentielle ou essence aromatique végétale est une substance de composition complexe, volatile et souvent liquide. Il s'agit d'un mélange de substances aromatiques produites par de nombreuses plantes et présentes sous forme de minuscules gouttelettes dans les feuilles, la peau des fruits, la résine, les branches, les bois, elles sont présentes en petites quantités par rapport à la masse du végétal [75-77]. Les huiles essentielles sont responsables de l'odeur caractéristique de la plante.

L'association française de normalisation (AFNOR) a défini l'huile essentielle comme étant « le produit obtenu à partir d'une matière première d'origine végétale, soit par entraînement à la vapeur ou soit par distillation « sèche ». L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques » [78].

II.5.1. Extraction des huiles essentielles par la méthode d'hydro-distillation

Le choix du procédé d'obtention de l'huile essentielle (HE) est en général limité par les normes liées à son utilisation. En effet, le mode technologique d'exploitation du matériel végétal peut avoir une influence importante sur la composition finale de l'huile essentielle [79].

Dans notre travail, les huiles de nos différentes plantes ont été obtenues par hydro-distillation. C'est la méthode la plus ancienne et la plus employée pour produire les huiles essentielles car il convient à la majorité des plantes, ainsi que pour le contrôle de sa qualité. Elle peut facilement être reproduite en laboratoire et ne nécessite pas beaucoup de matériel.

❖ Protocole expérimental :

Le montage adapté au laboratoire est représenté sur la figure II.10. Cette méthode consiste à immerger directement 100 g de matière végétale sèche à traiter dans un ballon tri cols à fond rond de 1000 ml, avec 600 ml d'eau, l'ensemble est porté à ébullition pendant 3 heures, les vapeurs d'eau chargées d'huiles essentielles, en traversant le réfrigérant se condensent et chutent dans une ampoule à décanter, l'huile essentielle surnage à la surface de l'eau. L'eau et l'huile se séparent par différence de densité [80]. Les traces d'eau trouvées dans les huiles essentielles obtenues ont été éliminées par les sulfates de magnésium.

L'extraction a été réalisée au laboratoire pédagogique « 6 », Faculté de technologie, Université de SAIDA. Après avoir prélevé les huiles essentielles et calculer leurs rendements, celles-ci ont été conservées dans des flacons bien fermés opaques ou bouteille en verre couverte d'aluminium à l'abri de la lumière et à une température de 4 à 6 °C jusqu'à son utilisation.



Figure II.10 : Dispositif d'extraction des huiles essentielles par hydro-distillation

Le rendement en huile essentielle est le rapport entre la quantité d'huile essentielle extraite par l'hydro-distillation et la quantité initiale de la matière végétale utilisée. Le rendement exprimé en pourcentage (%) est calculé selon la formule suivante :

$$R_{HE} \% = (M_{HE}/M) \times 100 \quad \text{II.1}$$

Dont :

R_{HE} : rendement de l'HE en %.

M_{HE} : masse de l'HE obtenue en gramme.

M : masse de la plante en gramme.

Le poids d'huile essentielle nous a permis de calculer le rendement pour chaque espèce utilisée.

Les résultats de calcul des rendements obtenus pour chaque plante sont donnés dans le tableau (II.2) et reportés dans l'histogramme (figure II.11).

Tableau II.2 : Rendements moyen en huile des quatre espèces

	Huile essentielle		Huile Végétale	
	<i>Artemisia Absinthium L</i>	<i>Artemisia Judaica L</i>	<i>Schinus Molle L</i>	<i>Pistacia Lentiscus L</i>
Rendement (%)	0.15	0.69	0.43	0.15

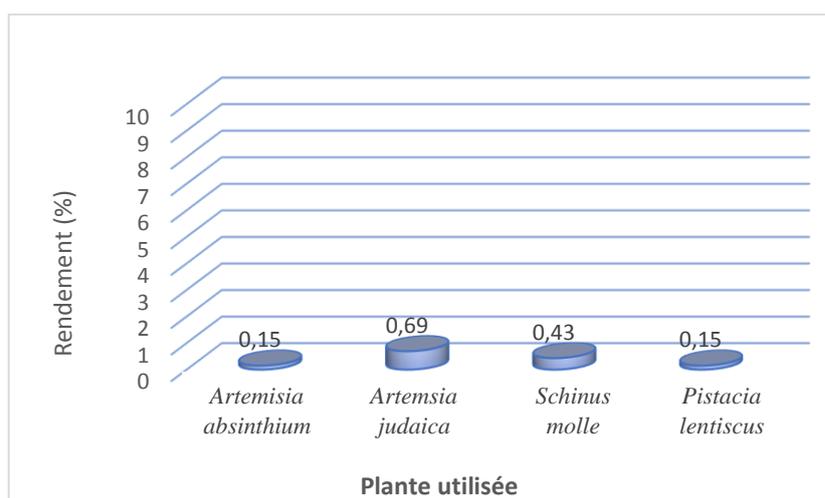


Figure II.11 : Rendement en huile de quatre plantes étudiées obtenues par hydro-distillation.

Les résultats du tableau (II.2) s'avèrent que les rendements en huile des différentes plantes varient légèrement de 0,15 % à 0,69 %. Le meilleur rendement en huile essentielle a été obtenu par l'*Artemisia Judaica L* qui est de 0,69%. Ce rendement est similaire à quelques travaux rapportés dans la littérature, où le rendement était de 0,70% pour l'*Artemisia Judaica L* collecté dans la région d'Ilizi (Algérie) [35], et il est inférieur que les rendements en huile essentielle de *A. judaica* recueillies d'Égypte, Tamanrasset (Algérie) et de Jordanie qui sont respectivement 1,4%, 1,42% et 1,62% [36,81,82].

Pour le *Schinus Molle* collecté dans la région de Saida, le rendement en Huile végétale est de 0,43 %. Ce rendement est proche de celui obtenu par *Schinus molle* collectée à l'Ouest algérien 0,60% [83] et de Tunis 0,75% [84].

Un rendement en huile de 0,15% a été obtenu par l'*Artemisia Absinthium*. Ce rendement est similaire à l'étude d'Ansari [85], et Nin [86] où il a été mentionné que les rendements en huile essentielle d'*Artemisia Absinthium* varient de 0,11 jusqu'à 0,82%. Mais nos résultats sont différents comparativement à ceux obtenus par certains travaux antérieurs rapportés dans la littérature où le rendement d'extraction était 0,5% pour l'*Artemisia*

Absinthium récolté à Tipaza/Algérie [87], et de 1,39% pour l'*Absinthe* récoltée en Ethiopie [88], et de 1,87% pour l'*Artemisia Absinthium* récolté à Tunisie [89].

Pour la quatrième plante, le rendement en huile végétale du *Pistacia Lentiscus* est de 0,15 %. Ce rendement est proche à celui donné par Duru (0,30%) [90].

Il est alors possible de penser que plusieurs facteurs tels : la période du cycle végétatif, les conditions environnementales, géographiques, climatiques et la période de récolte influent sur la production d'HE [91].

II.5.2. Caractérisations des Huiles

II.5.2.1. Caractérisations organoleptiques

Certaines propriétés organoleptiques comme l'aspect, la couleur et l'odeur peuvent être pertinentes pour juger la qualité d'une huile.

L'hydro-distillation des parties aériennes d'*Artemisia Absinthium L* et *Artemisia Judaica L* a donné une huile essentielle de couleur bleu verdâtre et jaune respectivement, alors que les huiles végétales de fruits de *Schinus Molle L* et celle de *Pistacia Lentiscus L* est respectivement jaune pâle et vert foncé. Les huiles pour les quatre plantés étudiées sont liquides et ont une forte odeur.

Les caractères organoleptiques de différentes huiles étudiées, obtenues par hydro-distillation, sont présentés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Les caractéristiques organoleptiques de différentes huiles étudiées

Caractéristiques organoleptiques	Aspect	Odeur	Couleur
<i>Artemisia Absinthium L</i>	Liquide huileux	Odeur forte	Bleu verdâtre
<i>Artemisia Judaica L</i>	Liquide	Odeur forte	Jaune
<i>Schinus Molle L</i>	Liquide mobile	Poivre	Jaune pâle
<i>Pistacia Lentiscus L</i>	Liquide huileux	Odeur aromatique	Vert foncé

II.5.2.2. Caractérisations physico-chimiques

La détermination des caractéristiques physiques (densité, indice de réfraction, ...) et chimiques (indice d'acide, d'ester, ...) de l'huile essentielle est importante ; puisqu'elles constituent un moyen d'identification une huile essentielle et de contrôle sa qualité.

Nous avons regroupé les indices physico-chimiques des huiles essentielles de quatre plantes étudiées retrouvées dans la littérature sur le tableau (II 4).

Tableau II.4 : Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles des plantes étudiées rapportés par la littérature.

<i>Huile</i> \ <i>Indices</i>	Densité à 20 °C	Indice de réfraction	Indice d'acide	Indice d'ester	Réf
<i>Artemisia Judaica L</i>	0,914	1,4764	1,2	26	[79]
<i>Artemisia Absinthium L</i>	-	1,375	2,2	26,6	[93]
<i>Schinus Molle L</i>	0,8904	1,4917	-	-	[93]
<i>Pistacia Lentiscus L</i>	0,918 à 0,920	1,468 à 1,469	5,891 à 6,203	-	[94]

A la lumière de ces résultats, une légère différence a été observée entre les caractérisations physiques et chimiques des différentes huiles. La densité des huiles est généralement inférieurs à celles de l'eau [95]. Elle nous renseigne sur la nature de la composante en acides gras, notamment de la longueur de la chaîne. Elle dépend de la température et de la composition chimique de l'huile. L'indice de réfraction dépend, comme la densité, de la température et de la composition chimique de l'huile. Il croit avec l'insaturation et la présence sur les chaînes grasses et variant essentiellement avec la teneur en monoterpènes et en dérivés oxygénés. Une forte teneur en monoterpènes donnera un indice élevé, cependant une teneur élevée en dérivés oxygénés produira l'effet inverse [96].

La seule différence réside dans la valeur d'indice d'acide du genre *Artemisia* et plus particulièrement de ceux *Artemisia Judaica*, qui est faible par rapport les autres huiles. Selon AFNOR [97] et Boukhatem [98], si l'indice d'acide est inférieur à 2, ceci prouve une bonne conservation de l'huile essentielle (faible quantité d'acides libres).

La détermination des propriétés physico-chimiques est une étape nécessaire mais demeure non suffisante pour caractériser l'huile. Il sera donc primordial de la compléter par des analyses chromatographique (CPG/SM) [98].

II.5.3. Analyse des huiles essentielles par CG-SM

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) est la technique la plus utilisé, permet d'effectuer simultanément la séparation, l'analyse et l'identification précisément d'un grand nombre de constituants dans les mélanges complexes tels que les huiles essentielles [99,100]. La combinaison de ces deux derniers, après séparation chromatographique, a un but d'ajouter à la chromatographie une deuxième dimension analytique.

Le principe de cette technique consiste à transférer les composés séparés par chromatographie en phase gazeuse par le gaz vecteur dans les spectromètres de masse au niveau duquel, ils vont être fragmentés en ions de masse variables dont la séparation sera en fonction de leur masse. Très souvent, le spectre de masse est caractéristique d'une molécule donnée et, en théorie, il est donc possible d'identifier un composé en comparant son spectre à ceux de composés de référence, contenu dans des bibliothèques de spectres informatisées commerciales [101].

❖ Protocole expérimental :

Les échantillons d'huiles ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM).

Un chromatographe en phase gazeuse TRACE GC 2000 couplé à un modèle de spectrométrie de masse Polaris Q avec ionisation par impact électronique (70 eV), la colonne capillaire utilisée est le DB5 (60m x 0,25 mm, df : 0,25 µm) programmé de 70° C jusqu'à 270° C, à un débit de 4°C /min, et maintenue à 70°C pendant 5 min. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont respectivement 260 ° C et 280 ° C, le volume injecté était de 0,1 µl.

Dans cette partie, nous traitons séparément les résultats d'analyse de la composition chimique des huiles de quatre espèces végétales obtenus par les huiles d'*Artemisia* et ceux obtenus par le *Schinus Molle* et *Pistacia Lentiscus*. Les chromatogrammes de chaque essence sont reportés en (annexe 2).

II.5.3.1. Composition chimique des huiles essentielles d'*Artemisia Absinthium L* et *Artemisia Judaica L*

La composition chimique des huiles essentielles d'*Artemisia Absinthium L* et *Artemisia Judaica L* est consignée dans le tableau (II.5).

Tableau II.5 : Composition chimique des huiles essentielles d'*Artemisia Absinthium L* et *Artemisia Judaica L*.

Huile essentielle d' <i>Artemisia Absinthium L</i>			Huile essentielle d' <i>Artemisia Judaica L</i>		
Composant ^a	Rt	Composition (%)	Composant ^a	Rt	Composition (%)
α -Thujene	8.97	-	Tricyclene	28.32	0.53
Linalool	9.03	7.01	α -pinene	28.93	1.57

α-Thujone	9.25	44.27	Camphene	29.98	5.03
Camphor	9.89	33.13	Sabinene	30.18	0.83
Borneol	10.79	0.20	β- pinene	31.19	0.72
Terpinen-4-ol	11.04	1.81	α-Terpinene	31.87	0.62
α-Terpineol	11.67	0.44	p-Cymene	32.37	0.94
α-Cubebene	16.21	1.42	1-8, Cineole	34.09	2.83
β-Bourbonene	16.39	0.39	γ-Terpinene	34.70	3.35
<i>trans</i> -Caryophellene	17.21	1.78	α-Thujone	38.72	5.97
Copaene	17.49	1.12	β- Thujone	39.02	7.54
α-Caryophellene	18.05	0.52	Chrysanthenone	40.57	0.63
Germacrene D	18.69	2.32	Camphor	41.64	16.44
γ-Amorphene	19.74	0.48	<i>trans</i> -Pinocarveol	46.85	2.21
Caryophellene oxide	20.98	1.18	Pinocarvone	47.80	2.19
Neryl Isovalerate	21.16	0.61	Borneol	49.91	5.97
β-Eudesmol	22.62	0.41	Terpinene-4-ol	51.78	4.51
α-Cadinol	29.45	1.17	Myrtenal	52.53	0.21
			Myrtenol	52.73	0.63
			Cis-Chrysanthenylacetate	53.33	2.31
			Bornyl acetate	55.88	3.35
Total identified		96.63	Total identified		67.38

a : composés en ordre d'élution de colonne Elite-5ht **Rt**: rétention time (min)

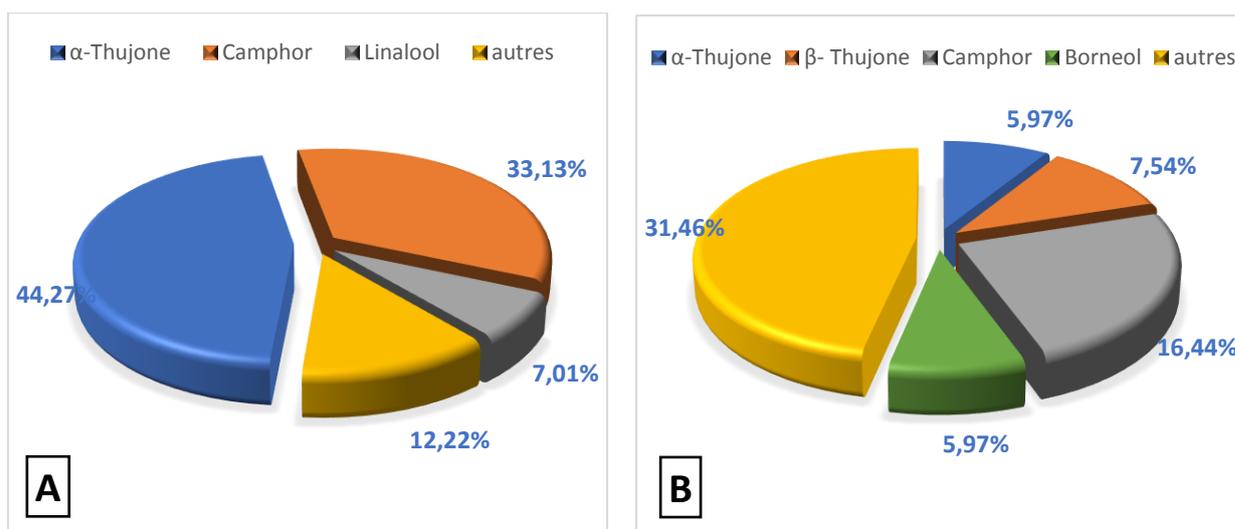


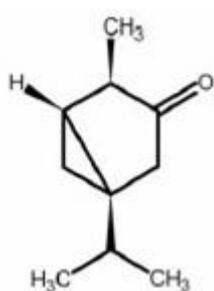
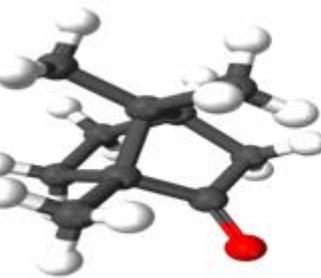
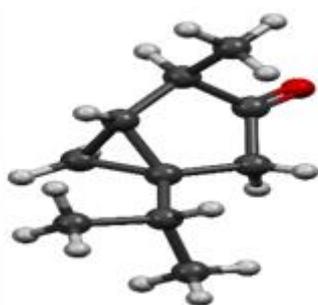
Figure II.12 : Le pourcentage des composés majoritaires présents dans : (A) *Artemisia Absinthium L* et (B) *Artemisia Judaica L*

Les résultats d'analyse de l'huile essentielle des parties aériennes des deux espèces d'*Artemisia* (*Artemisia Absinthium L* et d'*Artemisia Judaica L*) de la région d'Hoggar (Algérie) varient qualitativement dans la composition chimique. L'analyse a pu mettre en évidence la présence de 18 composants représentant un pourcentage de 96,63 %, et 21 composants représentant 67,38 % du volume totale de l'huile essentielle d'AAL et AJL respectivement. Les principaux composants identifiés étaient l' α -Thujone (44,27 %) et le Camphor (33,13 %) pour AAL, alors que, le Camphor (16,44 %), suivi de β -Thujone (7,54 %) ont été identifié comme étant les composants majoritaires pour AJL, accompagnés de l' α -Thujone, mais à des teneurs relativement faibles (figure II.13).

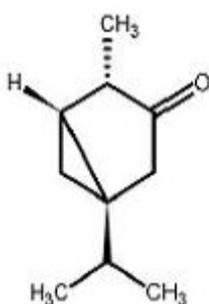
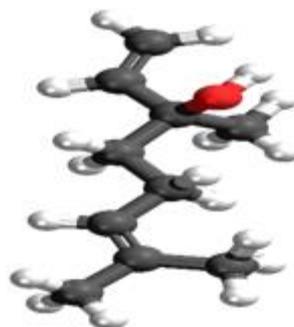
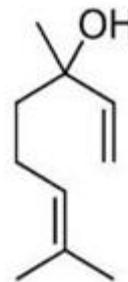
Certains composés de différentes familles chimiques sont absents dans nos huiles essentielles alors qu'ils sont abondants dans celle de certaines études dans la littérature. La composition chimique des huiles essentielles d'*Artemisia Absinthium* a été rapportée par quelques auteurs, où l' α ou β -thujone est souvent le constituant principal [86,102].

Des études réalisées par Dhen [103] sur l'huile essentielle d'*Artemisia Absinthium* collectés de Sousse en Tunisie, ont montré que le camphre (24,81%), le camazulène (13,17%), l'acétate de bornyle (5,89%), le myrcène (5,83%), étaient les constituants les plus abondants, alors que Riahi et al [89] ont révélés que le chamazulène (30,41%), le β -thuyone (25,75%) et le bornan-2-one (17,33%) sont les constituants majeurs. En autre étude le camazulène (25,2%), Ar curcumene (11,6%), β -thuyone (9,72%) et α -thuyone (3,75%) sont les constituants majoritaires dans l'huile d'*A. Absinthium L*. [104].

La bibliographie relative à la composition chimique de l'huile essentielle d'*Artemisia Judaica* présentent une différence des composés majoritaires entre nos huile essentielle *et* à de nombreuses études menées sur la même espèce de diverses origines, où le pipéritone était le constituant principal dans cette huile. Il a été présenté de 45 à 72,68 % dans l'huile total [35,36,105-108]. La composition chimique des huiles d'*Artemisia judaica* Jordanienne a été rapportée par Abu-Darwish *et al.* [82], elle représente le pipéritone (30,4%), camphor (16,1%), ethylcinnamate (11,7%), chrysanthenone (6,7%) de cette huile.

A) α -Thujone

B) Camphor

C) β -Thujone

D) Linalool

Figure II.13 : Structure chimique des composés majoritaires de (A,B,D) *l'Artemisia Absinthium L* et (B,C,A) *Artemisia Judaica L.*

II.5.3.2. Composition chimique de l'huile Végétale de *Schinus Molle*

Selon la littérature, plusieurs travaux ont rapporté l'identification des huiles végétale de l'espèce *Schinus Molle L* par analyse chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-MS). Ils ont montré une variabilité dans la composition chimique des huiles végétales de cette espèce liée à la variété de la plante étudiée, le cycle de croissance, les conditions écologiques et les méthodes d'extraction.

Certains travaux publiés réalisés sur la même partie de la plante, à savoir les fruits, par plusieurs auteurs [42,106,109], ont identifié l'hydrocarbure α -phellandrène dont la structure est représentée sur la figure II.14, en tant que constituant majeur de l'huile végétale de fruits de la *Schinus Molle*.

L'analyse chromatographique réalisée par Guerra-Boone et al [110], sur les huiles essentielles de feuilles et de fruits de *Schinus Molle* a été séparée en fractions incolores et jaunes, dans lesquelles 14 (98,2) et 20 (99, 8%) composés étaient identifiés. Où l' α -phellandrène était le composant principal dans les deux fractions (39 % et 41,3 %) suivi du sylvestrène (38,5 % et 36,4 %).

De plus, les travaux de Rouibi et al. [42] ont montré que les huiles essentielles (HE) extraites du feuilles et baies de *Schinus Molle* poussant à Blida (Algérie) ont été analysés par GC-MS et 67 constituants ont été identifiés. Les principaux constituants des HE étaient l' α -phellandrène (24 %, 32 %), limonène (21 %, 62 %), β -myrcène (17 %, 76 %), α - pinène (4 %, 13 %) pour les feuilles et α -phellandrène (23 %, 28 %), limonène (21 %, 04 %), 3-carène (17 %, 35 %) et 1R- α pinène (3 %, 98 %) pour les baies. L'identification des principaux constituants par la GC/MS a indiqué que les HE des feuilles du faux poivrier sont formés de 67 composés dont l' α -phellandrene (24,32 %), limonene (21,62 %), β -myrcene (17,76 %) et l' α -pinene (4,13 %) sont les composés majoritaires, et les composés majoritaires de celle des baies sont l' α -phellandrene (23,28 %), limonene (21,04 %), 3-carene (17,35 %) et l' α -pinene (3,98 %).

En revanche, les travaux menés par Abdel -Sattar et coll. [51] sur l'HE de la SML d'Arabie saoudite mentionnent que soixante-cinq composants ont été identifiés dans l'huile de fruits et de feuilles de l'espèce SML. L'analyse GC-MS des huiles a révélé que le pourcentage d'hydrocarbures est plus élevé que les composés oxygénés avec des hydrocarbures monoterpéniques représentant respectivement 80,43 et 74,84 % dans l'huile de fruit et de feuille. Il a révélé la présence de 32,8 % et 69,39 % de p-cymène comme principal hydrocarbure dans les huiles de fruits et de feuilles respectivement.

Une différence dans la composition chimique des huiles de *Schinus Molle* du Portugal a été signalée par Martin et al. [111], représentant le β -myrcène (51,3 %) le principal composé de cette huile.

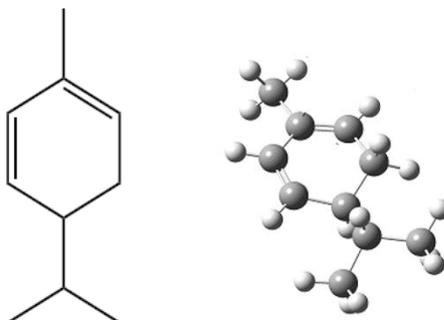


Figure II.14 : Structure de α -phellandrene

II.5.3.3. Composition chimique de l'huile essentielle de *Pistacia Lentiscus L*

L'analyse chromatographique réalisée sur les huiles végétales des fruits de l'espèce *Pistacia Lentiscus L* a permis l'identification de 24 composés qui présentent un total de l'huile 71,74 % des composés identifiés (Tableau II.6). Les constituants majeurs sont le Terpinen-4-ol avec 14,83 %, *p*-Cymen-8-ol (9,80 %) et Caryophyllène (7,23 %) (figure II.16). Les autres composés sont rapportés en faibles quantités.

Tableau II.6 : Composition chimique de l'huile végétale de *Pistacia lentiscus L*

Pic N°.	Composant ^a	RI	Rt	Pourcentage (%)
1	Limonene	1028	8.02	3.02
2	2-Nonanone	1082	8.94	1.37
3	Perillene	1099	9.47	0.91
4	1-Nonanol	1154	9.91	0.64
5	Pinocarveol trans	1127	11.29	0.36
6	Borneol	1163	12.74	0.55
7	Terpinen-4-ol	1176	13.30	14.83
8	<i>p</i>-Cymen-8-ol	1183	14.09	9.80
9	Ascaridolepox	1212	15.73	1.19
10	Isoamylcaproate	1254	17.16	1.1
11	Bornyl acetate	1288	18.51	5.04
12	2-Undecanone	1293	19.17	3.66
13	Copaene	1372	21.74	0.91

14	β -Elemene	1381	23.26	0.82
15	Caryophyllene	1422	24.21	7.23
16	β -Caryophyllene	1432	25.59	2.29
17	Aromadendrene	1449	25.88	0.55
18	γ -Cadinene	1512	26.69	2.56
19	δ -Cadinene	1522	28.56	4.49
20	Caryophyllene oxide	1578	30.52	2.01
21	Cubanol	1631	31.85	0.64
22	Epi- α -cadinol	1635	32.98	2.10
23	γ -Cadinol	1657	33.12	4.39
24	Geranylinallol	2032	43.30	1.28
Total				71.74

a: composés en ordre d'éluion de colonne Elite-5ht **RI:** rétention index; **Rt:** rétentiontime (min)

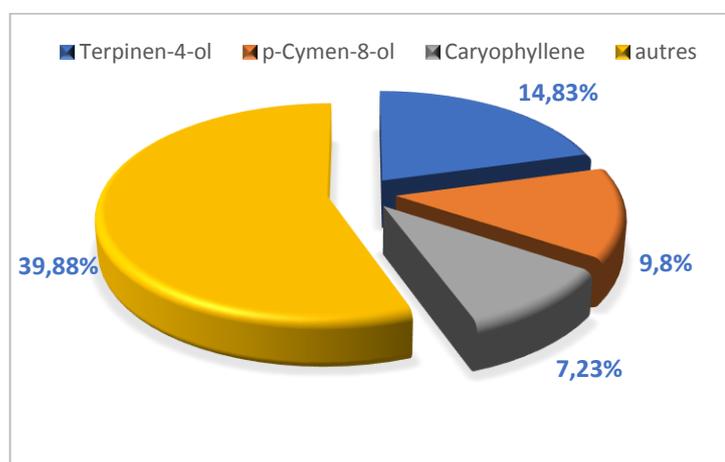
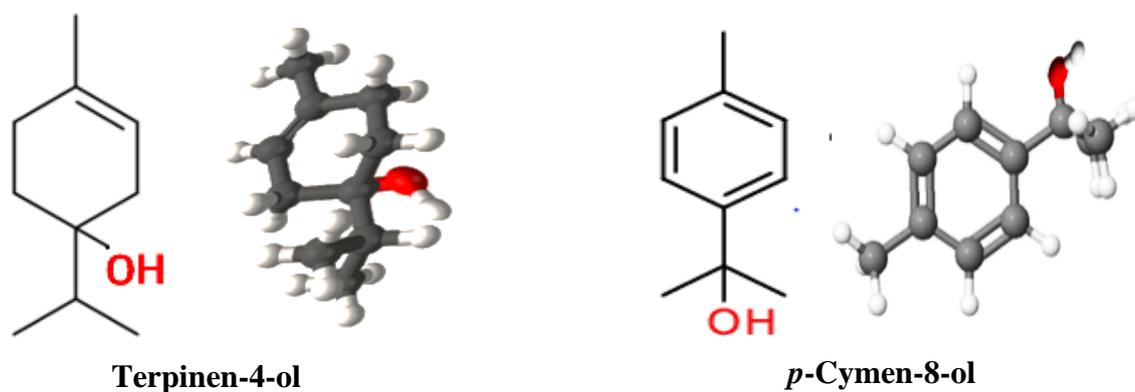


Figure II.15 : Le pourcentage des composés majoritaires présents dans les fruits de *Pistacia lentiscus L*



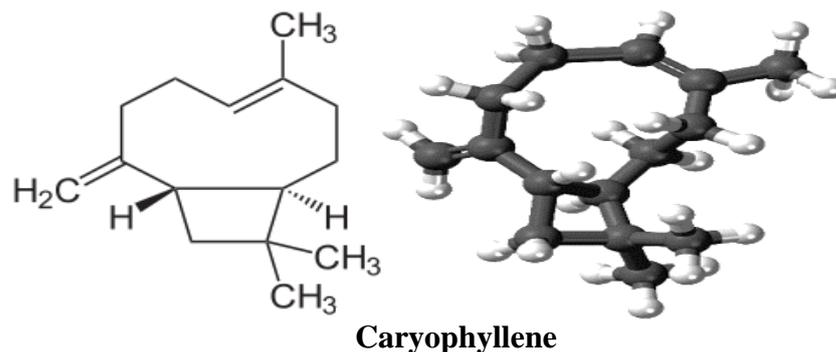


Figure II.16: la structure chimique des composés majoritaires de *Pistacia lentiscus L*

Ce résultat est comparable à ceux obtenus par nombreuses études publiées sur la même partie de la plante (fruits). Parmi ces études, l'étude réalisée par Salhi et al. [112], 37 composés ont été identifiés, qui représentaient 83,3 % de l'huile totale. L'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* était caractérisée par des quantités élevées de limonène (32,7 %). Les autres principaux constituants étaient l' α -pinène (5,5 %), le terpinène-4-ol (5,1 %). Les 7 autres composés sont rapportés en faibles quantités.

Aouinti et al. [113] contient majoritairement du limonène (18,9 %) suivi de α -Pinène (13,9 %), β - caryophyllène (6,9 %), α -terpinéol (6,78 %) et Terpinen-4-ol (5,5 %).

D'autres recherches ont rapporté que la composition chimique de l'huile essentielle des feuilles de *Pistacia Lentiscus L*. révèle la présence de plusieurs composés majoritaires : β -caryophylline (31,38 %), germaerene (12,05 %) et γ -cadinène (6,48 %) [114] et le α -pinène, le γ -terpène et de terpène-4-ol. (Nahida et al.) [114].

Duru et al présentent le même composé majoritaire que notre échantillon mais à une proportion différente. Où le terpinèn-4-ol (29,91%), le α -terpineol (11,61 %), le limonène (10,60 %) et α -pinène (4,2 %) comme composants principaux [115].

Nous notons qu'il existe une différence considérable dans la composition chimique de nos huiles d'*Artemisia Absinthium L*, *Artemisia Judaica L*, *Schinus Molle L* et *Pistacia Lentiscus L* par rapport à littérature. En effet, cette différence peut être due à l'influence de plusieurs facteurs : les conditions environnementales, différences climatiques, saisonnières et géologique [106], la nature et la composition du sol [112], et la période de la récolte.

II.5.4. Activité antioxydante des huiles par le test au DPPH

L'évaluation préliminaire de l'activité antioxydante des huiles de quatre plantes aromatiques : *Artemisia Absinthium L*, *Artemisia Judaica L*, *Schinus Molle L* et *Pistacia Lentiscus L* a été réalisée en utilisant la méthode du radical stable 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH).

II.5.4.1. Estimation du pouvoir antioxydant par la méthode au DPPH :

Le pouvoir antioxydant de l'huile étudiée a été testé par la méthode au DPPH décrite par Burits et Bucar [116].

Le 2,2-diphényl-1-picryl-hydrazyle est un radical libre stable violet en solution qui absorbe dans l'UV-visible à la longueur d'onde de 517 nm [96]. Ce radical libre possède une coloration violette foncée. Lorsqu'il est réduit par un antioxydant (composé à propriété antiradicalaire) en 2,2-diphényl-1-picrylhydrazine (DPPHH), sa coloration devient jaune pâle (figure II.17). Le virage vers cette coloration et l'intensité de la décoloration de la forme libre en solution dépend de la nature, de la concentration et de la puissance de la substance antiradicalaire. Ce test est très utilisé, car il est rapide, facile et non couteux.

- **Préparation de la solution DPPH :**

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

- **Préparation de blanc :**

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

- **Préparation des extraits :**

Un volume de 100 μ l de différentes concentrations de l'extrait méthanolique de l'huile de plantes testées en g/l (0,0078 ; 0,01562 ; 0,03125 ; 0,0625 ; 0,25 et 0,5 g/l) est ajouté à 1,950 ml de la solution méthanolique du DPPH (0,025 g/l) fraîchement préparée. Après une période d'incubation de 30 minutes à la température ambiante, l'absorbance est mesurée à la longueur d'onde de 517 nm [96]. L'inhibition du radical libre DPPH par l'acide ascorbique (vitamine C) a été également analysée à la même concentration pour faire la comparaison. L'absorbance est mesurée à 517 nm de chaque concentration dans le milieu réactionnel.

On détermine les paramètres de calcul de l'activité antioxydante (Pourcentage d'inhibition, l'index IC50) et après on déduit les valeurs de la capacité antioxydante (1/IC50) pour l'extrait méthanolique, pour l'acide ascorbique. Tous les essais ont été effectués trois fois afin de vérifier la reproductibilité.

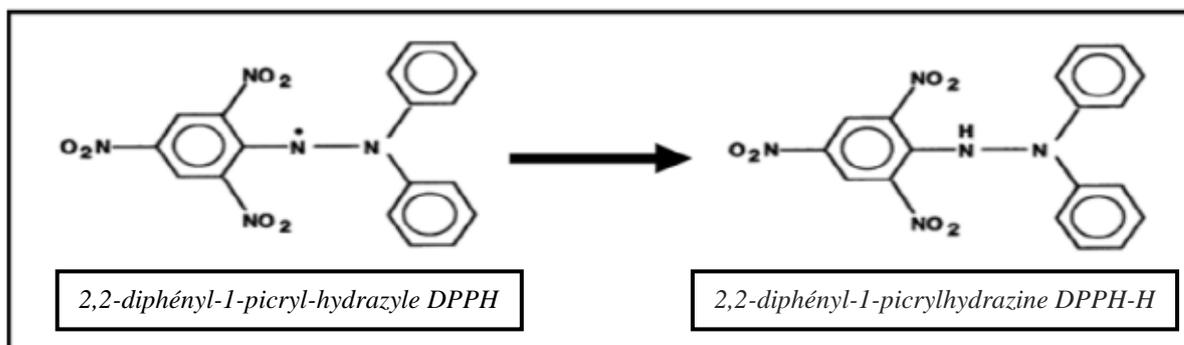


Schéma II.1: Forme libre et réduite du DPPH

L'inhibition du radical libre de DPPH en pourcentage (I%) est calculée en utilisant la formule suivante [117] :

$$I \% = [1 - (\text{Abs Echantillon} - \text{Abs Contrôle})] \times 100 \quad \text{II.2}$$

Soit :

I (%) : Pourcentage d'inhibition en % ;

Abs_{Echantillon} : Absorbance du test effectué ;

Abs_{Contrôle} : Absorbance du contrôle (solution témoin, à blanc)

Le graphique de la variation du pourcentage d'inhibition en fonction de la concentration en huile essentielle permet de déterminer le IC₅₀ correspondant à 50 % d'inhibition et qui constitue l'activité antioxydante de l'huile essentielle [117].

Les figures ci-dessous montrent les résultats de mesure de pourcentage d'inhibition du radical DPPH° en fonction de concentration de l'acide ascorbique (Figure II.17), de l'HE d'*Artemisia Absinthium L* (Figure II.18), l'HE d'*Artemisia J Judaica L* (Figure II.19), l'HV du *Schinus Molle L* (Figure II.20) et l'HV du *Pistacia Lentiscus L* (Figure II.21).

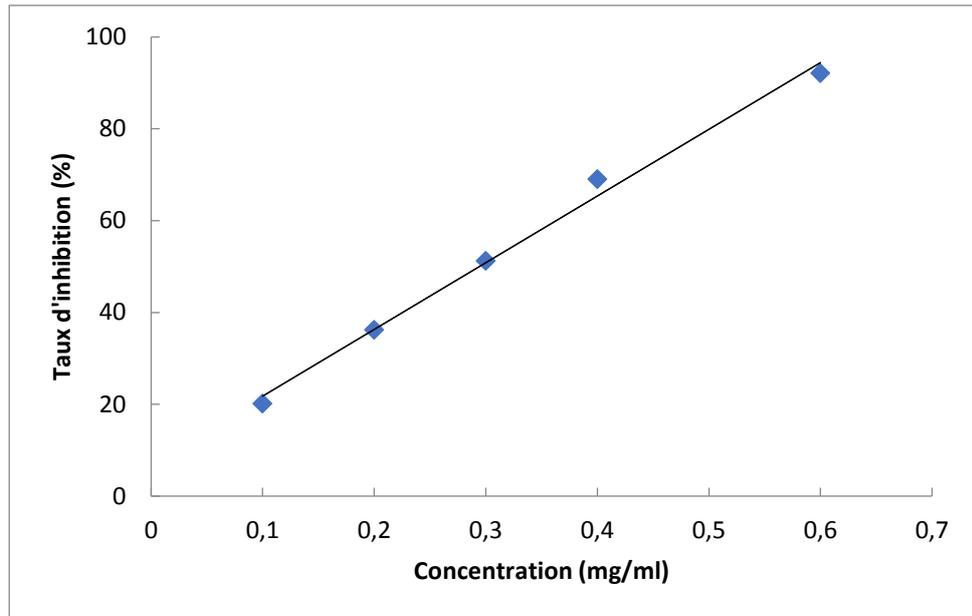


Figure II.17: Variation de l'inhibition du DPPH en fonction de la concentration d'acide ascorbique.

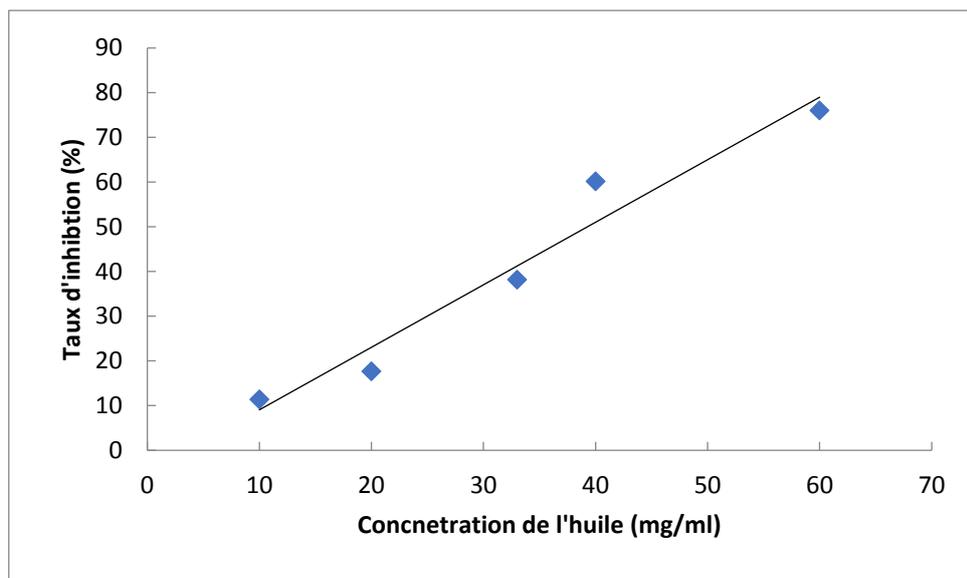


Figure II.18 : Variation de l'inhibition du DPPH en fonction de la concentration d'huile essentielle d'*Artemisia Absinthium L.*

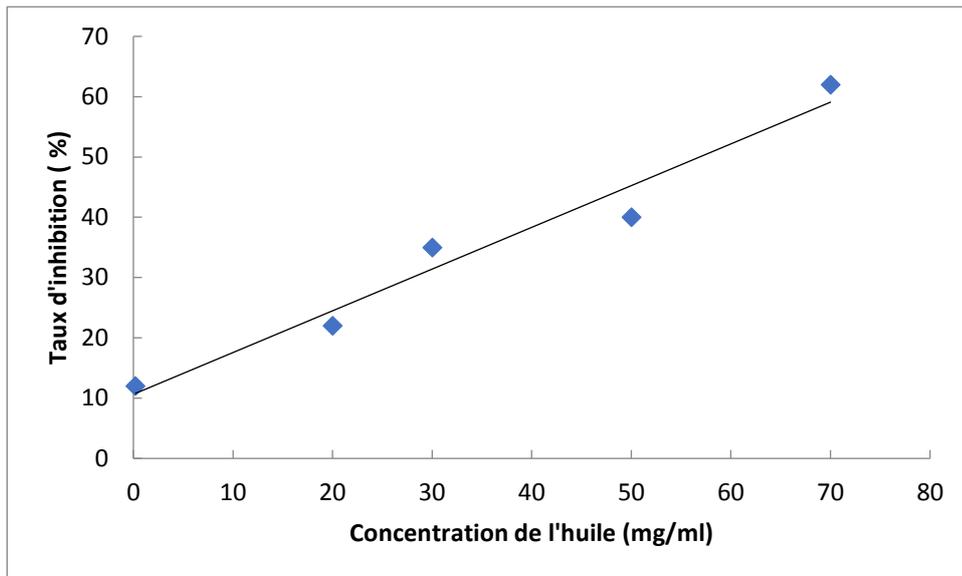


Figure II.19 : Variation de l'inhibition du DPPH en fonction de la concentration d'huile essentielle d'*Artemisia Judaica L*

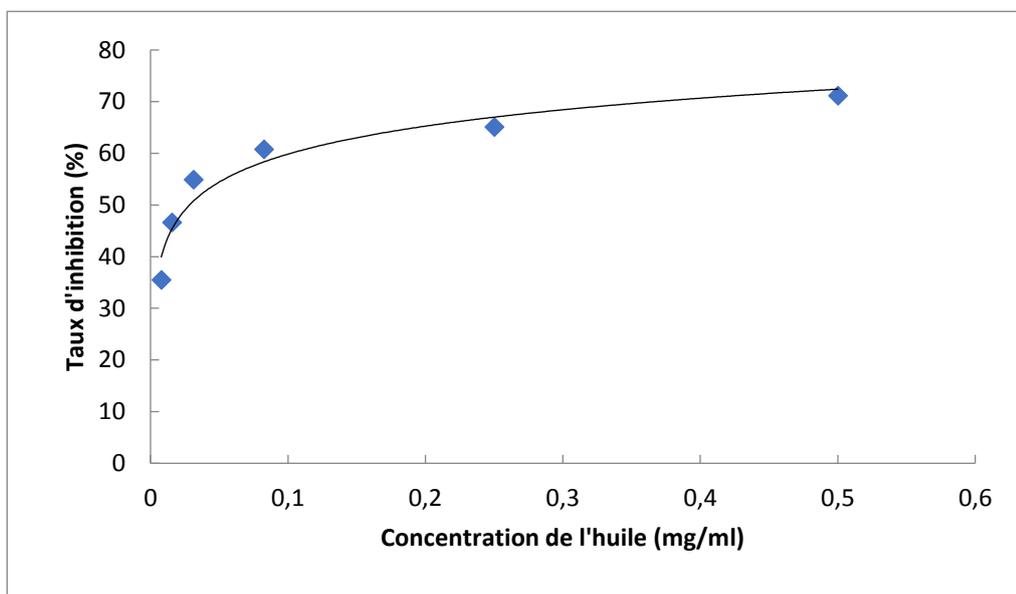


Figure II.20: Variation de l'inhibition du DPPH en fonction de la concentration d'huile végétale de *Schinus Molle L*

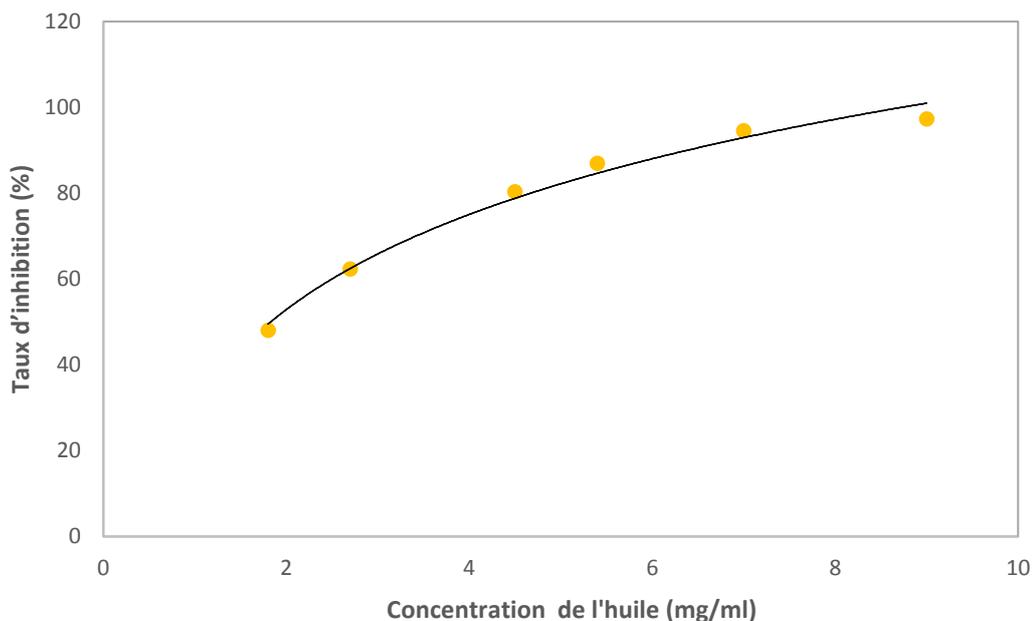


Figure II.21: Variation de l'inhibition du DPPH en fonction de la concentration d'huile végétale de *Pistacia Lentiscus L*

Les figures (II.17-II.21) montrent que le pourcentage d'inhibition du radical libre augmente avec l'augmentation de la concentration soit pour l'acide ascorbique ou pour les huiles testées.

La représentation graphique du taux d'inhibition (%) en fonction de l'huile essentielle d'*Artemisia Judaica L* et d'*Artemisia Absinthium L* a donné des droites linéaires. Par contre la variation du taux d'inhibition (%) en fonction de l'huile végétale de *Schinus Molle L* et *Pistacia Lentiscus L* est logarithmique.

L'activité antioxydante des différents extraits est mesurée avec une valeur IC_{50} , où sa valeur est inversement liée à la capacité antioxydante du composé, elle exprime la quantité d'antioxydants nécessaire pour réduire 50 % de la concentration du radical. Plus IC_{50} est faible plus l'activité antioxydante d'un composé est élevée.

L'ensemble des résultats de l'activité antioxydante exprimée en IC_{50} exprimant la concentration efficace des différentes HE sont présentés dans le Tableau II.7.

Tableau II.7 : Valeurs IC₅₀ et des capacités antioxydantes pour l'acide ascorbique et les différentes huiles testées.

HE/standard	Activité antioxydante à IC ₅₀	Capacité antioxydante 1/IC ₅₀
Acide ascorbique	0,29 mg/ml	3,448 ml/g
<i>Artemisia Absinthium L</i>	39,29 mg/ml	0,025 ml/g
<i>Artemisia Judaica L</i>	56,87 mg/ml	0,017 ml/g
<i>Schinus Molle L</i>	29,0 mg/ml	0,0344 ml/g
<i>Pistacia Lentiscus L</i>	1,83 mg/ml	0,546 ml/g

Pour une concentration de 0,29 mg/ml, de l'acide ascorbique a révélé un pourcentage d'inhibition du radical libre DPPH de 50 % avec une capacité antioxydante est de 3,448 ml/mg. La valeur d'IC₅₀ de l'acide ascorbique que nous avons trouvé est proche à celle trouvé par Benhammou et al [118] (de l'ordre de 0,11 mg/ml). Ces résultats prouvent que l'acide ascorbique reste l'antioxydant le plus efficace par rapport à l'extrait méthanolique des huiles de plantes testées.

La variation du pourcentage d'inhibition des huiles testées : *Artemisia Absinthium L*, *Artemisia Judaica L*, *Schinus Molle L* et *Pistacia Lentiscus L* à IC₅₀ est de 39,29 mg/ml ; 56,87 mg/ml ; 29,0 mg/ml et 1,83 mg/ml respectivement.

Au vu des résultats obtenus, on constate que toutes les huiles étudiées ont un pouvoir anti-radicalaire envers le DPPH, et l'huile du *Pistacia lentiscus L*, a prouvé une forte activité antioxydante avec un IC₅₀ de 1,83 mg/ml avec une capacité antioxydante est de 0,546 ml/mg, tandis que la plus faible activité a été observée chez *Artemisia Judaica L* (56,87 mg/ml) avec une capacité antioxydante est de 0,017 ml/mg.

II.6. Conclusion

Les huiles essentielles des parties aériennes d'*Artemisia Absinthium L* et d'*Artemisia Judaica L*, et les huiles végétales des fruits de *Schinus Molle L* et du *Pistacia Lentiscus L*, sont obtenues par hydro-distillation au bout d'une durée de trois heures, avec des rendements moyens : 0,15, 0,69, 0,43 et 0,15% respectivement pour l'*Artemisia Absinthium L*, l'*Artemisia judaica L*, *Schinus Molle L* et *Pistacia Lentiscus L*.

Par ailleurs, les caractérisations physico-chimiques de nos différentes huiles retrouvées dans la littérature, restent insuffisantes pour leurs identités. D'où l'intérêt d'élaborer une identification par le couplage CG/MS à l'aide des méthodes chromatographiques et spectroscopiques des constituants des huiles extraites.

Les résultats obtenus montrent que l' α et/ou β -Thujone et le Camphor sont les constituants majoritaires des HE d'*Artemisia Absinthium L* et d'*Artemisia Judaica L* et le α -phellandrene et Terpinen-4-ol sont les principaux constituants pour le *Schinus Molle L* et *Pistacia Lentiscus L* respectivement. Une variation dans les principaux constituants a noté d'après une comparaison entre nos résultats et ceux rapportés dans la littérature plus particulièrement pour *l'Artemisia judaica L* et *Pistacia lentiscus L*. Ceci peut être dû aux conditions environnementales, la période de récolte, le mode d'extraction, ect...

L'étude de l'activité antioxydante des HE d'*Artemisia Absinthium L*, d'*Artemisia Judaica L*, et des huiles végétales de *Schinus Molle L* et du *Pistacia Lentiscus L*, selon la méthode de piégeage du radical libre DPPH a montré que toutes les huiles étudiées possèdent une activité antioxydante modérée et que l'huile du *Pistacia Lentiscus L* a une bonne activité antioxydante (1,83 mg/ml) par rapport aux huiles d'autres espèces. D'après ces résultats on prouve que l'acide ascorbique reste l'antioxydant le plus efficace avec un IC_{50} de 0,29 mg/ml par rapport aux huiles des plantes étudiées.

D'après les résultats obtenus, on remarque que les huiles testées sont riches en quantités importantes de substances organiques oxygénés. Qui sont généralement hétérocycliques aromatiques. Pour cette raison on a utilisé ces huiles comme inhibiteur de corrosion pour protéger l'acier au carbone contre les milieux agressifs. Ceci va être étudié dans le chapitre IV.

Références bibliographiques

- [1] Boukhatem M.N., Hamaidi M.S., Saidi F., Hakim Y. ; Extraction composition et propriétés physico-chimiques de l'HE du Géranium Rosat (*Pelargonium graveolens L.*) cultivé dans la plaine de Mitidja (Algérie). *Nature Technologie*. (3) : 37-45(2010).
- [2] Mucciarelli M. and Maffei M. ; *Artemisia* : Introduction to the Genus vol.18 Ed. W.W.Colin. in Taylor et Francis. Ed. London and New York. 10-16(2000).
- [3] Pottier G. ; *Artemisia herba-alba*. Flore de la Tunisie : angiospermes–dicotylédones–gamopétales. 1012(1981).
- [4] Barkely T M, Brouillet L, Strother J L. ; *Flora of North America –Asteraceae*. Oxford University Press, New York. 193(2006).
- [5] Botineau M. ; *Botanique systématique et appliquée des plantes à fleurs*. Edition Technique and documentation Lavoisier. 1143-1193(2010).
- [6] Salido, S., Valenzuela, L.R., Altarejos, J., Nogueras, M., Sánchez, A. et Cano, E. ; Composition and infraspecific variability of *Artemisia herba-alba* from southern Spain. *Biochemical Systematics and Ecology*. 32 : 265–277(2004).
- [7] Benmokadem N. ; Contribution à l'étude des huiles essentielles produites chez quelques espèces spontanées du genre d'*artemisia*. Thèse de Magister. Université de Blida, (2003).
- [8] Ghédira K. et Goetz P. ; *Artemisia absinthium L.* : absinthe (Asteraceae), *Phytothérapie*, 14(2) : 125-129(2016).
- [9] Skiredj A., Elattir H., Elfadl A. ; Fiche technique des cultures aromatique et condimentaire, institue agronomique et vétérinaire, Hassan II- rabat.
- [10] Muto T., Watanabe T., Okamura M., Moto M., Kashida Y. et Mitsomori K. ; Thirteen week repeated dose toxicity study of Wormwood (*Artemisia absinthium*) extract in rats. *The Journal of Toxicological Sciences*. 28(5) : 471 - 478(2003).
- [11] Rouani M. ; Contribution à la valorisation du potentiel aromatique et médicamenteux des plantes marocaines : Genre *Artemisia*. Valorisation par combinaison des méthodes phytochimiques, de synthèse organique et d'activité biologique. Thèse de Doctorat en Chimie Organique. Université de Rabat. (2015).
- [12] El fennouni N. ; Les plantes réputées abortives dans les pratiques traditionnelles d'Avortement au Maroc. Mémoire de Doctorat en pharmacie. Faculté de médecine et de pharmacie. Université rabat (Maroc). 15-18(2012).
- [13] Gambelunght C. et Melai P. ; Absinthe : enjoying a new popularity among young people. *Forensic Science International*. 130 : 183 - 186(2002).
- [14] Kothe. H. W. ; 1000 plantes aromatiques et médicinales. Terres éditions septembre (2007)
- [15] Schauenberg F. ; Guides médicinaux, analyse, description et utilisation des 400 plantes. Ed. Delachaux et Nestlé, Espagne. 396(2006).
- [16] Caner A., Doskaya M., Degirmenci A., Can H., Baykan S., Uner A., Basdemir G., Zeybek U. et Guruz Y. ; Comparaison of the effects of *Artemisia vulgaris* and *Artemisia absinthium* growing in western Anatolia against trichinellosis (*Trichinella spiralis*) in rats. *Experimental Parasitology*. 119 : 173-179(2008).
- [17] Tariq, K., Chishti, M., Ahmad, F., Shawl, A. ; Anthelmintic activity of extracts of *Artemisia absinthium L.* against ovine nematodes. *Veterinary Parasitology*, 160 (2009).
- [18] Craciunescu, O., Constantin, D., Gaspar, A., Toma, L., Utoiu, E., Moldovan, L. ; Evaluation of antioxidant and cytoprotective activities of *Arnica Montana L.* and *Artemisia absinthium L.* ethanolic extracts. *Chemistry Central Journal*. 6 (1) : 97(2012).
- [19] Lucienne A. D. ; Les plantes médicinales d'Algérie, 2^{ème} Edition, (2010).

- [20] Gilani A. H. et Janbaz K. H. ; Preventive and curative effects of *Artemisia absinthium* on acetaminophen and CCL4- induced hepatotoxicity. *General pharmacology*. 26(2) : 309-315(1995).
- [21] Nguyen, H. T., Radácsi, P., Gosztola, B., & Németh, É. Z. ; Effects of temperature and light intensity on morphological and phytochemical characters and antioxidant potential of wormwood (*Artemisia absinthium* L.). *Biochemical Systematics and Ecology*. 79 : 1-7(2018).
- [22] Sijelmassi A. ; *Les plantes médicinales du maroc*, 3ème Ed Fennec. Casablanca, (1993).
- [23] Khebri S. ; Etude chimique et biologique des huiles essentielles de trois *Artemisia*. Mémoire de magistère en chimie organique. Université Batna. (2011).
- [24] Garnier G., Bezanger-Beauquesne L. et Debr aux G. ; Ressources médicinales de la flore française Edition, Vigot Frères Editeurs Paris. 665-666(1961).
- [25] Lucienne D. ; Les Plantes Médicinales de l'Algérie. Edition Berti. (2007).
- [26] Juteau F, Jerkovic I, Masotti V, Milos M, Mastelic J, Bessiere. ; Composition and antimicrobial activity of essential oil of *Artemisia absinthium* from Croatia and France JM, Viano *Journal of Planta Medica*, 69 : 158–161(2003).
- [27] Saban K, Recep M, Ahmet CAA, Ali Y. ; Determination of the chemical composition and antioxidant activity of the essential oil of *Artemisia dracunculus* and of the antifungal and antibacterial activities of Turkish *Artemisia absinthium*, *Artemisia dracunculus*, *Artemisia santonicum*, and *Artemisia spicigera* essential oils. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 53 : 9452–9458 (2005).
- [28] José AM, Ansuategui M, Bermejo P. ; Active antifungal substances from natural sources, *Arkivoc*, VII. 116-145(2007).
- [29] Meschler JP, Howlett AC. ; Thujone exhibits low affinity for cannabinoid receptors but fails to evoke cannabimimetic responses. *Pharmacology Biochemistry Behavior*, 62 :413–480(1999).
- [30] Friedjung A.Y. ; The Cultivation of Medicinal Desert Plants :Thesis Submitted in Partial Ful fillment of the Requirements for the Degree of "MasterofScience". Ben-Gurion University of the Negev, Under the Super vision of Rachmilevitch Shimon and Dudai Nativ. 99(2010).
- [31] Al-Rawashdeh, I.M. ; Genetic variability in a medicinal plant *Artemisia judaica* using random amplified polymorphic DNA(RAPD)markers. *International Journal of Agriculture and Biology*. 13 : 279–282(2011).
- [32] Ozenda P. ; Flore Du Sahara. 2^{éd}. CNRS édition, Paris. 416-597(1983).
- [33] Quezel P. et Santa S. ; Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales, Tome II, CNRS édition, Paris. (1963).
- [34] Sahki, A., Sahki- Boutamine, R. ; Le Hoggar- promenade botanique. Atelier Ésope. Lyon. 233-234(2004).
- [35] Dob T, Chelghoum C. ; Chemical composition of the essential oil of *Artemisia judaica* L. from Algeria. *Flavour and Fragrance Journal*, 21 : 343–347(2006).
- [36] El-Massry, K.F., El-Ghorab, A.H., Farouk, A. ; Antioxidant activity and volatile components of Egyptian *Artemisia judaica* L. *Food Chemistry*. 79 : 331–336(2002).
- [37] Abdalla SS, Abu-Zagra MH. ; Effects of cirsimaritin, a flavone isolated from *Artemisia judaica* L., on isolate guinea-pigileum. *Planta Medica*, 53 : 322–324(1987).
- [38] Abdelgaleil SAM, Abbassy MA, Belal ASH, Abdel Rasoul MAA. ; Bioactivity of two major constituents isolated from the essential oil of *Artemisia judaica* L. *Bioresource Technology*, 99 : 5947–5950(2008).
- [39] Abd-Elhady HK. ; Insecticidal activity and chemical composition of essential oil from *Artemisia judaica* L. against *Callosobruchus Maculatus* (F) (*Coleoptera bruchidae*). *Journal of plant protection research*, 52 : 3(2012).
- [40] Aouadhi S. ; Atlas des risques de la phytothérapie traditionnelle. Étude de 57 plantes recommandées par les herboristes. Thèse magistère : toxicologie. Tunis. 196(2010).

- [41] Díaz C., Quesada S., Brenes O., Aguilar G. and Ciccio J. F. ; Chemical composition of *Schinus molle* essential oil and its cytotoxic activity on tumour cell lines. *Natural Product Research: Formerly Natural Product Letters*, 22:17, 1521-1534(2008).
- [42] Rouibi A., Saidi F., Boutoumi H. ; Identification par CG/MS et Détermination des Effets Antimicrobiens des Huiles Essentielles du Faux Poivrier (*Schinus molle* L.). *Acta Horticulturae*. 853(2010).
- [43] Taylor L. ; The healing power of rainforest herbs. A guide to understanding and using herbal medicinals. Ed. Square One Publishers. New York, (2005).
- [44] Olafsson K., Jaroszewski J. W., Smitt U. W., Nyman U. ; Isolation of angiotensin converting enzyme (ACE) inhibiting triterpenes from *Schinus molle*. *Planta Medica*, 63, 352-355(1997),
- [45] Ouhererre A. et Abidat R. ; Caractérisation et l'effet de l'époque de récolte sur la composition des huiles essentielles de *Schinus molle* L. mémoire de Master, Université de Khemis Miliana. (2018).
- [46] Orwa C., Mutua, A., Kindy, R., Jamnadass, R., Simons, A. ; Agroforestry Database: a tree reference and selection guide version 04. parasitoid, *Encarsia formosa*. *Journal of Chemical Ecology*. 29 : 1589-1600(2009).
- [47] Marongiu B., Porcedda A.P.S., Casu R., Pierucci P. ; Chemical composition of the ou and supercritical CO₂ extract of *Schinus molle* L. *Flavour and Fragrance journal*. 19(6) : 554-558(2004).
- [48] Ruffa M.J., Ferraro G., Wgner M.L. Calcagno M.L., Campos R.H., Cavallaro L. ; Cytotoxic effect of Argentine medicinal plant extracts on human hepatocellular carcinoma cell line. *Journal Ethnopharmacol*. 79 : 335-0339(2002).
- [49] Erazo S, Delporte C, Negrete R, Garcia R, Zaldivar M, Ittura G, Caballero E, Lopez JL, Backhouse N. ; Constituents and biological activities of *Schinus polugamus*. *Journal of Ethnopharmacology*. 107(3) : 395-400(2006).
- [50] Yuequin Z, Recio MC, Manez S, Giner RM, Cerda-Nicolas M, Rios JL. ; Isolation of teo titerpinoids and a biflavanone with anti-Inflammatory activity from *Schinus molle* fruits. *Planta Medica*. 69(10) : 893-898(2003).
- [51] Abdel-Sattar, E., Zaitoun A.A., Farag, M.A., Gayed, S.H., Harraz, F.M. ; Chemical composition, insecticidal and insect repellent activity of *Schinus molle* L. leaf and fruit essential oils against *Trogoderma granarium* and *Tribolium castaneum*. *Natural Product Research*. 24(3) : 226-235(2010).
- [52] Machado D.G., Kaster M.P., Binfaré R., Dias M., Santos A.R.S., Pizzolatti M.G., Brighente I.M.C., Rodrigues A.L.S. ; Antidepressant-like effect of the extract from leaves of *Schinus molle* L. in mice: Evidence for the involvement of the monoaminergic system. *Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry*, 31 : 421-428(2007).
- [53] More D. and White J. ; Encyclopédie des Arbres : Plus de 1800 Espèces et Variétés du Monde, (Ed.), Flammarion. 18-24(2005).
- [54] Bougherara, M.I. ; Caractérisation physicochimique et biochimique d'un extrait de *Pistacia lentiscus* et détermination de ses effets sur certains paramètres biologiques. Thèse de doctorat en biochimie appliqué. Université Badji Moutar Annaba. 8(2015).
- [55] Djerrou Z. ; Etude des effets pharmaco-toxicologique de plante médicinales d'Algérie : l'activité cicatrisante et innocuité de l'huile végétale de *Pistacia lentiscus* L. Thèse de Doctorat en sciences. Université Mentouri, Faculté des sciences de la nature et de la vie, Constantine. 156(2011)
- [56] Bammou M., Daoudi A., Slimani I., Najem M, Bouiamrine H., Ibjibjen J et Nassiri L. ; Valorisation du lentisque «*Pistacia lentiscus* L.»: Étude ethnobotanique, Screening phytochimique et pouvoir antibactérien. *Journal of Applied Biosciences*. 86 : 7966– 7975 (2015).

- [57] Saadoun S.N. ; Types stomatiques du genre Pistacia: Pistacia atlantica Desf.ssp. Atlantica et Pistacia lentiscus L. 369(2002).
- [58] Messaoudi A. et Kessbia A. ; Etudes ethnobotanique, screening phytochimique et évaluation du pouvoir antimicrobien des polyphénols des grains de lentisque « *Pistacia lentiscus* L ». Mémoire de master en Biologie des populations et des organismes. Université de Boumerdes. (2017).
- [59] Belfadel, F.Z. ; Huile de fruits de *Pistacia lentiscus* Caractéristiques physicochimiques et effets biologiques (Effet cicatrisant chez le rat). Université Mentouri Constantine faculté des sciences exacte. (2009).
- [60] Rameau J.C., Mansion D., Dumé G. et Gauberville C. ; Flore forestière française, guide écologique illustré 3 régions méditerranéennes. Edition IDF. 2426 (2008).
- [61] Ferradji, A. ; Activités antioxydante et anti-inflammatoire des extraits alcoolique et aqueux des feuilles et des baies *Pistacia lentiscus*, Mémoire de Magister en biochimie, Université de Sétif. (2011).
- [62] Bentley R.Y., and Trimen H. ; Medicinal plants. J. and A Churchill, London.
- [63] Al-Habbal M.J., Al-Habbal Z., Huwez F.U. ; A double-blind controlled clinical trial of mastic and placebo in the treatment of duodenal ulcer, *Journal of Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology*. 11 : 541-544(1984).
- [64] Assimpoulou, A.N., Papageorgiou, V.P. ; GC-MS analysis of penta- and tetracyclic triterpenes from resins of Pistacia species. Part I. Pistacia lentiscus var. Chia. *Biomedical Chromatography*. 19 : 285-311(2005).
- [65] Said, O., Khalil, K., Fluder, S., Azaizeh, H. ; Ethnopharmacological survey of medicinal herbs in Israel, the Golan Heights and the West Bank region. *Journal of Ethnopharmacology*, 83 : 251-265(2002).
- [66] Delazar A, Reid RG, Sarker SD. ; GC-MS analysis of the essential oil from the oleoresin of Pistacia atlantica var. mutica. *Chemistry of Natural Compounds*. 40(1) : 24-27 (2004).
- [67] Villar A, Sanz MJ, Paya M. ; Hypotensive effect of Pistacia lentiscus L. *International Journal of Crude Drug Research*. 25(1) : 1-3(1987).
- [68] Gardeli C., Vassiliki P., Athanasios M., Kibouris M., Komaitis M. ; Essential Oil Composition of Pistacia Lentiscus L. And Myrtus Communis L. Évaluation of antioxidant Capacity of Methanolic Extracts. *Food chemistry*. 107(3) : 1120-1130(2008).
- [69] Dellai, A., Souissi, H., Borgi, W., Bouraoui, A. and Chouchane, N. ; Anti-inflammatory and anti-ulcerogenic activities of *Pistacia lentiscus* L. leaves extracts, *Industrial Crops and Products*, 49 : 879– 882(2013).
- [70] Chaib, A. ; Guide de phytothérapie plantes et huiles médicinales, thala Editions, El –Biar, Alger. 341(2015).
- [71] Boullard B. ; Plantes médicinales du monde : croyances et réalités. Edition FSTEM, 636(2001).
- [72] Trabelsi H, Cherif, O. A, Sakouhi F, Villeneuve P, Renaud J, Barouh N, Boukhchina, S And Mayer P. ; Total lipid content, fatty acids and 4-desmethylsterols accumulation in developing fruit *Pistacia lentiscus* L. growing wild in Tunisia. *Food chemistry*. 131 : 434-440(2012).
- [73] EL-Haoud H., Boufellous M., Berran A., Tazougart H. et Bengueddour R. ; Screening phytochimique d'une plante medicinale : Mentha Spicata L. *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*. 7(4) : 226-233(2018).
- [74] Kalla A. ; Etude et valorisation des principes actifs de quelque plantes du sud algérien, thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine. (2012).
- [75] Lamarti A., Badoc A., Deffieux G. et Carde J. P. ; Biogénèse des Monoterpènes : la Chaîne Isoprenique. *Bulletin de la Société de Pharmacie, Bordeaux*. 133 : 79-99(1994).

- [76] Padrini F. et Lucheroni M. T. ; Le grand livre des huiles essentielles : Guide pratique pour retrouver vitalité, bien-etre et beauté avec les essences et l'aromomassage énergétique avec plus de 100 photographies. *Edition De Vecchi*, 15(1996).
- [77] Bruneton, J. ; Pharmacognosie- phytochimie- plante médicinales 3^{ème} édition. Technique et Documentation Lavoisier, Paris. 310-506(1999).
- [78] AFNOR, Huiles essentielles, Ed. PARA Graphic, Tome1 – Echantillonnage et méthode d'analyse 471 P. Tome 2 – Volume 1 Monographie relative aux huiles essentielles 323. Tome 2, Monographie relative aux huiles essentielles. (2) : 663(2000).
- [79] Benmansour N. ; Etude des activités antioxydantes et antibactériennes de *l'Artemisia judaïca* L. par les composés du métabolisme secondaire. Thèse de Doctorat en Sciences. Université de Tlemcen. (2016).
- [80] Bruneton, J. ; Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. 2^{ème} Edition *Technique et Documentation, Lavoisier*, Paris. 915(1993) .
- [81] Charchari S. and Hamadi S. ; Kinetic Study of Artemisia judaica L. Essential Oil Steam Distillation, *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 10(4) : 304-309(2007).
- [82] Abu-Darwish MS, Cabral C, Gonçalves M J, Cavaleiro C, Cruz MT, Zulfiqar A, Khan I A., Efferth T, Salgueiro L. ; Chemical composition and biological activities of *Artemisia judaica* essential oil from southern desert of Jordan. *Journal of Ethnopharmacology*. 191 : 161–168 (2016).
- [83] Seladji M. ; Etude phytochimique, activités antioxydantes et antimicrobiennes des extraits de cinq plantes médicinales et analyse de leurs huiles essentielles. Thèse de doctorat en biologie cellulaire et biochimie, Université de Tlemcen. (2014).
- [84] Hayouni E., Chraief I., Abedrabba M., Bouix M., Leveau J-Y., Hammami M., Hamdi M. ; Tunisian *Salvia officinalis* L. and *Schinus molle* L. essential oils: Their chemical compositions and their preservative effects against *Salmonella* inoculated in minced beef meat. *International Journal of Food Microbiology* ; 125 : 242-251(2008).
- [85] Ansari S., Shamshi Y. and Khan Q. A. ; A Review of *Artemisia absinthium*, Linn. (AFSANTEEN) with special reference of unani medicine. *Journal of Pharmaceutical and Scientific Innovation*. 8(1) : (2019).
- [86] Nin S., Arfaioli P. and Bosetto M. ; Quantitative Determination of Some Essential Oil Components of Selected *Artemisia absinthium* Plants. *Journal of Essential Oil Research*. 7(3) : 271-277(1995).
- [87] Bouchenak, F., Deghaichia, H., Lamgharibi, A., Benrbiha, F. ; Evaluation in vitro du potentiel antifongique de l'huile essentielle et des extraits méthanoliques d'une Asteracea *Artemisia absinthium* L., *Agrobiologia*. 8(1) : 886-895(2018).
- [88] Tariku, Y., Hymete, A., Hailu, A., Rohloff, J. ; In vitro Evaluation of Antileishmanial Activity and Toxicity of Essential Oils of *Artemisia absinthium* and *Echinops kebericho*. *Chemistry and Biodiversity*. 8(4) : 614-623(2011).
- [89] Riahi L., Chograni H., Elferchichi M., Zaouali, Y. Zoghلامي N., Mliki A. ; Variations in Tunisian wormwood essential oil profiles and phenolic contents between leaves and flowers and their effects on antioxidant activities. *Industrial Crops And Products*. 46 : 290-296 (2013).
- [90] Duru M.E., Cakir A., Kordali S., Zengin H., Harmandar M., Izumi S., Hirata T. ; Chemical composition and antifungal properties of essential oils of three *Pistacia* species. *Fitoterapia*. 74 : 170-176(2003).
- [91] Abid L. ; Recherche des activités antimicrobiennes et antioxydantes de *Schinus molle* L et *Pistacia vera* L de la région de Tlemcen. Thèse de magistère, Université de Tlemcen, 115 : (2008).

- [92] Larbi M. et Jawabri A. ; Formulation pharmaceutique d'une emulsion buvable a base d'huile essentielle d'Artemisia Absinthium L. Mémoire Master en genie des procédés, université de Blida. (2015).
- [93] Belemassoud R. ; Mise en valeur les huiles essentielles du faux poivrier. Mémoire Master académique en Génie des procédés. Université Ouargla. (2013).
- [94] Bensalem G. ; L'huile de lentisque (*Pistacia Lentiscus L.*) dans l'est Algérien : Caractéristiques physico-chimiques et composition en acides gras. Mémoire de Magister en Sciences, Université de Constantine. (2014).
- [95] Bakkali, F, Averbeck S., Averbecka D., Idaomar M. ; Biological effects of essential oils– A review. *Food and Chemical Toxicology*. 46 : 446–475(2008).
- [96] El hattabi L. ; Valorisation de *carum carvi*, *thymus vulgaris* et *thymus satureioides*, trois plantes marocaines aux activités antimicrobiennes et antioxydantes et aux propriétés anticorrosives. Thèse de Doctorat en Chimie organique appliquée, Université Mohammed V, Rabat. (2017).
- [97] Association française de normalisation. Recueils des normes française « Huiles essentielles » ; AFNOR ; Paris AFNOR NF T75-006. (1986).
- [98] Merged S. et Zahaf D. ; Etude de l'extraction et l'activité biologique des huiles essentielles d'Artemisia «Chih» en Algérie. Mémoire de Master en Sciences biologiques ; Université de Khemis Miliana. (2017).
- [99] Beneteaud E. ; Les technique extraction, comité français du parfum, document ressource. (2011).
- [100] Lahlou M. ; Methods to study the phytochemistry and bioactivity of essential oils. *Phytotherapy Research*. 18 : 435-448(2004).
- [101] Adams RP. ; Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy. Illinois. (1995).
- [102] zoubi Yassine E., Abdellah F., Saâd M., Abdelhakim E. O. L. ; *In Vitro* Antibacterial Efficacy of Essential Oils from Moroccan Plants Against Pathogenic Bacteria Isolated from Hospital Environment in Morocco. *International Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*. 8(6) : 610-615(2016).
- [103] Dhen, N., Majdoub, O., Souguir S., Tayeb, W., Laarif A., and Chaieb I. ; Chemical composition and fumigant toxicity of *Artemisia absinthium* essential oil against *Rhyzopertha dominica* and *Spodoptera littoralis*. *Tunisian Journal of Plant Protection*. 9 : 57-65(2014).
- [104] Benyamina A. ; Etude des effets de l'extrait d'Artemisia absinthium L. chez les rats intoxiqués au plomb. Etude neurocomportementale, biochimique et in Silico de composés d'Artemisia absinthium L. à potentiel thérapeutique ciblant les récepteurs du Système Nerveux Central. Thèse de doctorat en Science, Université d'Oran. (2017).
- [105] Charchari S., Bichari M. and Hamadi S. ; Contribution à l'étude de la composition chimique de l'huile essentielle de l'Artemisia judaica L., *Sezione Scientifica*. 25-27(1992).
- [106] Ramdane F., El Ouassis D., Hammami M., Essid R., Sobti A., Hrizat N. H., Ben Amara S., Fares N., Hadj Mohammed M., Ould Hadj M. D., Limam F. ; Chemical composition and biological effects of essential oil of Artemisia judaica an endemic plant from central Sahara of Algeria Hoggar. *International Journal of Biosciences*. 10(1) : 16-23(2017).
- [107] Halla N., Boucherit K., Zeragui B., Hellal D., Bentoumi A., Belouafi L., Chikhi I., Boucherit-Otmani Z. ; Essential Oil of Artemisia judaica L. (ssp. Sahariensis) from Algerian Sahara : Antimicrobial Effects and Mechanisms of Action. *Phytothérapie*. (2019).
- [108] Benmansour N., Benmansour A., El Hanbali F., González-Mas M. C., Blázquez M. A., El Hakmaoui A. and Akssira M. ; Antimicrobial activity of essential oil of Artemisia judaica L. from Algeria against multi-drug resistant bacteria from clinical origin. *Flavour and Fragrance Journal*. 31 : 137–142(2016).

- [109] Baser K.H.C., Kurkcuoglu M., Demircakmak B., Ulker Nasuh, Beis Sedat H. ; Composition of the essential oil of *Schinus molle* L. grown in Turkey. *Journal of Essential Oil Research*. 9(6) : 693-696(1997).
- [110] Guerra-Boonea L., Álvarez-Romána R., Salazar-Arandaa R., Torres-Cirioa A., Mayela Rivas-Galindoa V., Waksman de Torres N., González González G. M. and Pérez-López L. A. ; Chemical Compositions and Antimicrobial and Antioxidant Activities of the Essential Oils from *Magnolia grandiflora*, *Chrysactinia mexicana*, and *Schinus molle* Found in Northeast Mexico. *Natural Product Communications*. 8(1) : 135 – 138(2013).
- [111] Martins M.d.R., Arantes S., Candeias F., Tinoco M.T., Cruz-Morais J. ; Antioxidant, antimicrobial and toxicological properties of *Schinus molle* L. essential oils. *Journal of Ethnopharmacology*. 151(1) : 485-492(2014).
- [112] Salhi A., Bouyanzer A., El Mounsi I., Bendaha H., Chetouani A., H. Amhamdi, Zarrouk A., Hammouti B., M. Desjobert J., Costa J. ; The inhibitive action of *Pistacia lentiscus* as a potential green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. *Moroccan journal of Chemistry*. 4(4) : 1037-1051(2016).
- [113] Aouinti F., Zidane H., Tahri M., Wathelet J.P., Bachiri A.E. ; Chemical composition, mineral contents and antioxidant activity of fruits of *Pistacia lentiscus* L. from Eastern Morocco, *Journal of Materials and Environmental Science*. 5 : 199-206(2014).
- [114] Maameri- Habibatni Z. ; *Pistacia lentiscus* L. : Evaluation pharmacotoxicologique. Thèse de de Doctorat en Sciences, Université de Constantine. (2014).
- [115] Benhammou N. ; Etude des activités antimicrobienne et antioxydante des huiles essentielles et des composés phénoliques de *Pistacia lentiscus*, *Pistacia atlantica* et *Inula viscose* de la région de Tlemcen. Mémoire de magister, Université de Tlemcen. (2006).
- [116] Khoudali S., Benmessaoud left D., Essaqui A., Zertoubi M., Azzi M., Benaissa M. ; Study of antioxidant activity and anticorrosion action of the methanol extract of dwarf palm leaves (*Chamaerops humilis* L.) from Morocco. *Journal of Materials and Environmental Science*. 5 (3) : 887-898(2014).
- [117] Laama H. ; Etude de l'activité antibactérienne et antioxydante de l'huile essentielle de *Petroselinum Sativum* de la région d'Ain Defla. Mémoire de Master en Génie des procédés, Université Khemis Miliana. (2015).
- [118] Benhammou N., Atikbekkara F., Kadifkova Panovska T. ; Antioxidant activity of methanolic extracts and some bioactive compounds of *Atriplex Halimus*. *Comptes Rendus Chimie*, 12 : 1259–1266(2009).

CHAPITRE III

Etude du comportement de l'acier au carbone en milieu acide

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement de l'acier au carbone en milieu acide. Une étude gravimétrique, électrochimiques et analyse de surface ont été effectuées pour évaluer la corrosion de l'acier au carbone dans deux solutions acides 1M HCl et 1M H₂SO₄.

III.1. Etude du comportement de l'acier au carbone en milieu HCl et H₂SO₄

Avant d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide, il convient dans un premier temps d'avoir une idée sur le comportement de l'acier au carbone en milieu acide. Cette partie, qui met en œuvre l'utilisation de différentes techniques :

- La méthode gravimétrique a pour but d'étudier différents paramètres qui influent sur la stabilité de ce métal. Parmi celles-ci, l'effet du temps d'immersion et de la température.
- La méthode électrochimique est utilisée pour déterminer le type et le mode d'action de ces inhibiteurs (inhibiteur anodique, cathodique ou mixte).
- Analyse de surface par MEB.

III.1.1. Matériau et préparation de l'échantillon

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier au carbone (XC38), dont la composition chimique est donnée dans le tableau III.1 :

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

Eléments	C	Si	Mn	Cr	Ti	Ni	Al	Cu	Fe
(%)	≤ 0,37	≤ 0,23	≤ 0,68	≤ 0,077	≤ 0,011	≤ 0,059	≤ 0,009	≤ 0,160	Balance

Pour obtenir des mesures fiables et reproductibles, il est nécessaire que nous ayons une surface très plane, uniforme et propre. Avant chaque essai, un prétraitement est effectué, qui consiste en un polissage mécanique de la surface des échantillons au papier abrasif SiC (grade 400, 600, 800, 1000 et 1200), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, d'un dégraissage à l'éthanol et d'un séchage sous un flux d'air avant utilisation.

III.1.2. Milieu électrolytique

Les solutions corrosives que nous avons utilisées sont des solutions acides, constituées d'une solution d'acide chlorhydrique 1M et d'acide sulfurique 1M préparées différemment à partir d'une dilution de solutions commerciales HCl (37%) et H₂SO₄ (98%) avec de l'eau distillée.

III.1.3. Caractérisation de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl et H₂SO₄

III.1.3.1. Essais gravimétriques de l'acier au carbone en milieu 1M HCl et 1M H₂SO₄

Les échantillons utilisés sont rectangulaires et présentent une surface totale de 2cm². Ces échantillons sont immergés dans 100 ml de 1M (HCl ou H₂SO₄). Le contrôle gravimétrique d'échantillons de l'acier est effectué grâce à une balance de précision (DENVER Instrument).

La méthode gravimétrique a été utilisée pour étudier l'effet du temps d'immersion et de la température.

III.1.3.1.1. L'effet du temps d'immersion

Parmi les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion de l'acier, nous citons le facteur du temps d'immersion. Pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier au carbone à savoir 1h, 4h et 24h en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M.

Tableau III.2 : Vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier dans HCl 1M et H₂SO₄ 1M à 25°C.

	Temps d'immersion (h)	Vitesse de corrosion (mg/cm ² .h)
HCl 1M	1h	0,628
	4h	0,823
	24h	0,950
H ₂ SO ₄ 1M	1h	0,826
	4h	1,231
	24h	3,707

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion augmente progressivement en fonction du temps d'immersion, et de l'agressivité du milieu, atteignant une valeur de 0,950 mg/cm².h et de 3,707 mg/cm².h pour 24 h d'immersion, alors qu'elles étaient de 0,628 mg/cm².h et de 0,826 mg/cm².h pour 1h d'immersion dans 1M HCl et 1M H₂SO₄ respectivement. Ceci explique qu'une grande quantité de l'acier dissout avec le temps du d'immersion.

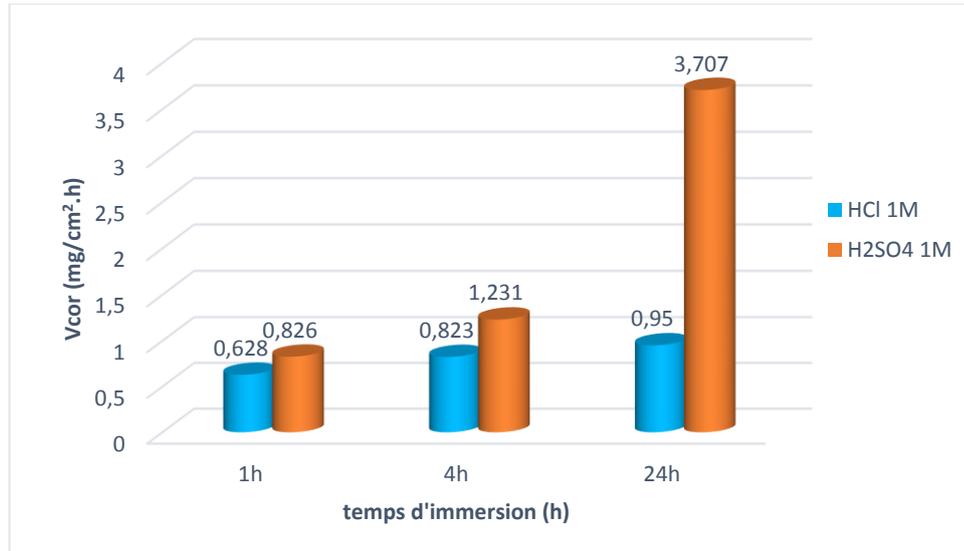
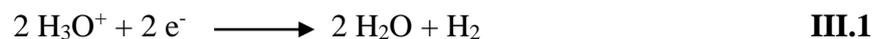


Figure III.1 : histogramme de la variation de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M en fonction du temps d'immersion à 25°C

Nous constatons d'après la figure III.1 que la vitesse de corrosion de l'acier est très importante dans le milieu H₂SO₄ que HCl, et influencée par le temps d'immersion dans les deux milieux, atteignant des valeurs très élevées à temps d'immersion de 24h.

La réaction cathodique la plus importante sur le plan cinétique est la réduction du proton H⁺ (ou H₃O⁺) (en milieu acide) :



La corrosion se développe indéfiniment tant qu'elle n'est pas limitée par l'appauvrissement en protons aux pH élevés, ou par la saturation du milieu au voisinage de la surface, en ions Fe²⁺, qui entraînent la formation d'un dépôt protecteur par précipitation d'hydroxyde ferreux aux pH basiques et limitent en général la corrosion.

III.1.3.1.2. Effet de la température

La figure III.2 présente la variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M à différent temps d'immersion. L'influence de la température a été étudié dans un intervalle allant de 25 à 50°C. Les valeurs des vitesses de corrosion sont rassemblées dans le tableau III.3.

L'examen des courbes représentées sur la figure (III.2), montre clairement que l'augmentation de la température du milieu conduit à la diffusion rapide des produits de corrosion qui se trouvent sur la surface de l'acier au fur et à mesure que le milieu devient plus agressif, ce qui conduit à la dissolution de l'acier en grande quantité.

Tableau III.3. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M.

		Vitesse de corrosion (mg/cm ² .h)			
		25	30	40	50
HCl (1M)	T(°C) t(h)				
	1h	0,628	0,819	1,023	1,378
	4h	0,823	1,028	1,370	1,670
H ₂ SO ₄ (1M)	24h	0,950	1,59	2,070	2,800
	1h	0,826	1,337	2,227	3,242
	4h	1,231	1,962	3,041	3,987
	24h	3,707	4,081	4,807	5,340

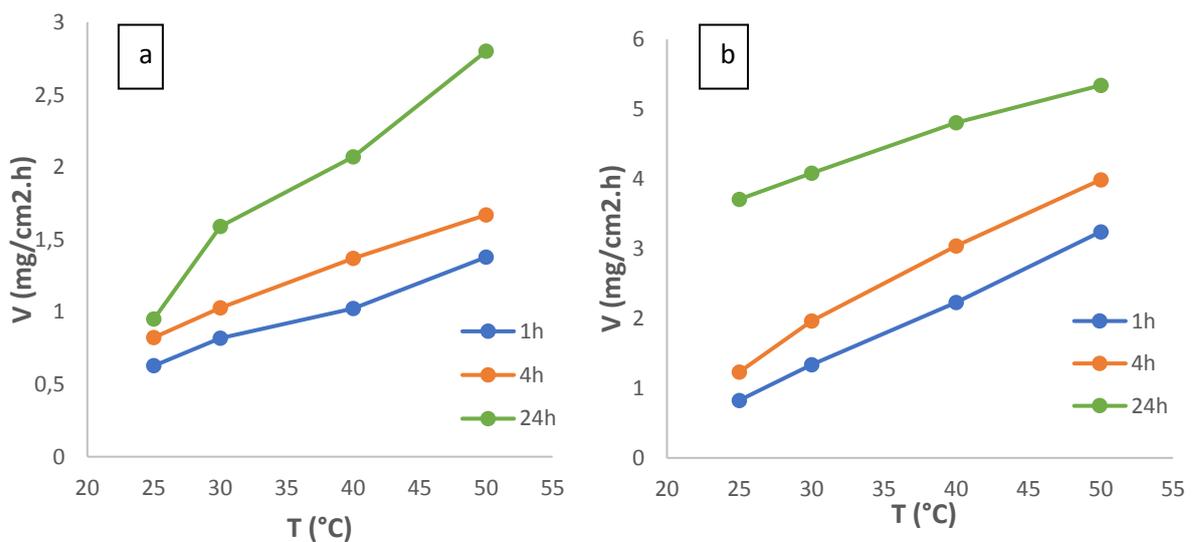


Figure III.2 : Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction de l'augmentation de la température dans (a) HCl 1M et (b) H₂SO₄ 1M.

III.1.3.2. Techniques de caractérisations électrochimiques

a. La cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique, en verre contenant 100 ml de l'électrolyte. La cellule est équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes (*figure III. 3 (a)*) il s'agit de : l'électrode de travail ; la contre-électrode et l'électrode de référence :

❖ **Electrode de travail** est constituée d'un barreau cylindrique en acier au carbone de 1.32 cm^2 de surface a été par la suite soudé à un fil en cuivre pour assurer la conductivité électrique et enrobé dans une résine thermodurcissable et inerte chimiquement (*figure III.3 (b)*). L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique et abandonné à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier. La surface d'étude est la surface exposée à la solution électrolytique aérée. Avant chaque essai, l'électrode de travail subit d'un polissage à différentes granulométries au papier abrasif (800,1000, 1200) sous un jet d'eau suivi d'un dégraissage à l'acétone, lavée à l'eau distillée et séchée sous un flux d'air.

❖ **Electrode de référence et contre-électrode**

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl saturé}$. Celle-ci présente un potentiel de + 0,241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène. Elle est placée en face de l'électrode de travail afin de minimiser la résistance due à la chute ohmique.

La contre-électrode appelée aussi électrode auxiliaire est en Platine (CE), assure le passage du courant dans la cellule d'électrolyte.

L'électrode de travail (ET) a été immergée dans solution d'essai maintenue à 25°C. Dans cette étude toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des essais.

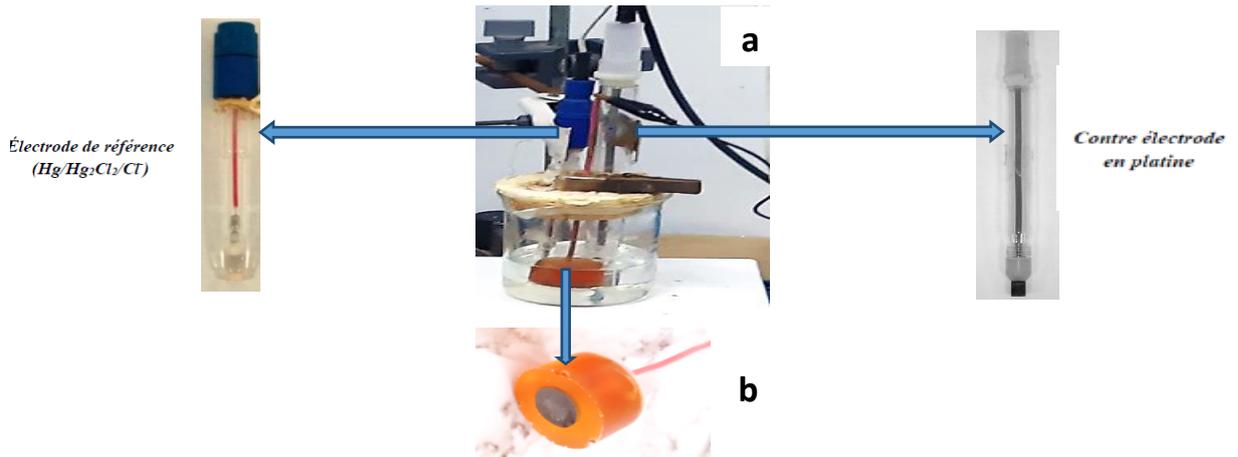


Figure III.3 : la cellule électrochimique (a), l'électrode de travail (b).

III.1.3.2.1. Essais de la polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone en milieu 1M (HCl et H₂SO₄)

Les mesures électrochimiques stationnaires sont réalisées à l'aide d'un appareil Voltalab, muni de l'unité potentiostat /galvanostat Type RADIOMETER PGP 201, piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel « Volta Master 4 ». Les courbes de polarisation sont obtenues en mode potentiodynamique. Le temps d'immersion de l'électrode de travail est de 30 minutes. Les branches anodique et cathodique ont été obtenues consécutivement de -750 mV/ECS jusqu'à -150 mV/ECS avec une vitesse de balayage égale à 1 mV/s. Les courbes de polarisation ont été effectuées dans deux solutions acides.

La figure III.4 représente les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone en milieu 1M HCl et 1M H₂SO₄.

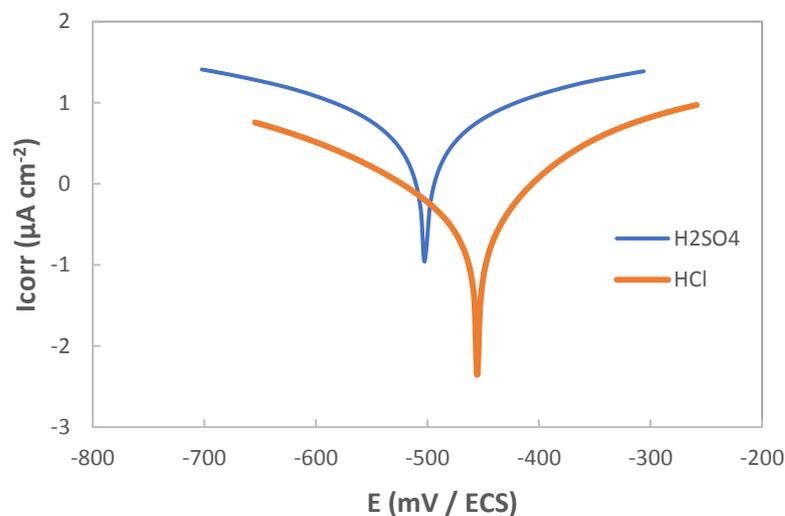


Figure III.4 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone en milieu 1M HCl et 1M H₂SO₄

Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans 1M HCl et H₂SO₄ ont permis de déduire les valeurs des potentiels de corrosion ainsi que les densités de courants anodiques et cathodiques relatives à l'acier. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Les valeurs des paramètres de la polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone en milieu 1M HCl et 1M H₂SO₄ à 25 °C.

Milieu	-E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA cm ⁻²)	β _a (mV dec ⁻¹)	-β _c (mV dec ⁻¹)
1M HCl	462,2	0,8486	254,4	288,5
1M H ₂ SO ₄	502,1	6,6556	335,4	332,7

Il est clair que les courants anodiques et cathodiques de la courbe de polarisation en milieu acide H₂SO₄ sont plus grands que ceux de HCl, où l'intensité de corrosion (I_{corr}) en milieu H₂SO₄ égale à 6,6556 μA cm⁻² et celle en milieu HCl égale à 0,8486 μA cm⁻² (Tableau III.4).

Dans les deux milieux, l'acier subit une réaction d'oxydation (dissolution de l'acier) selon l'équation Eq III.2 :



Les électrons libérés à la réaction d'oxydation sont repris par les protons du milieu pour former des molécules de gaz hydrogène selon l'équation (III.3) :



La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge.

III.1.3.2.2. Essais de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) de l'acier au carbone en milieu HCl et H₂SO₄

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après 30 minutes d'immersion dans les mêmes milieux conditions cités précédemment à l'aide d'un système électrochimique (Bio-Logic type SP-150 piloté par un logiciel d'analyse « EC-Lab »), avec une amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon égale à 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 KHz et 100 mHz.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M à 25°C, sont présentés dans la figure III.5.

Les diagrammes de Nyquist présentent la même allure : une boucle capacitive ayant la forme d'un demi-cercle capacitif décentré par rapport à l'axe des réels (demi-cercle aplati) dans les deux milieux acides. L'aplatissement du demi-cercle a été attribuée à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode résultant de la rugosité de surface ou de phénomènes interraciaux [1]. Pour l'acier en milieu HCl, les diagrammes de Nyquist sont constitués d'une seule boucle capacitive à moyennes fréquences, ce qui indique que la corrosion de l'acier est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge [2]. D'autre part, dans une solution de 1M H₂SO₄, les diagrammes sont constitués, à la fois, d'une boucle capacitive à moyennes fréquences et d'une boucle inductive à basses fréquences. La boucle capacitive observée à moyennes fréquences est généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charge sur le métal nu ou dans les pores d'une couche de produits de corrosion déposés sur la surface métallique. La boucle inductive à basses fréquences est attribuée aux processus de relaxation d'espèces adsorbées sous forme de H⁺ et SO₄⁻² à l'interface. Cela peut également être attribué à la re-dissolution de la surface passive à basses fréquences [3].

Les valeurs des paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier au carbone en milieu 1M HCl et 1M H₂SO₄ sont reportées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Valeurs des paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier au carbone en milieu 1M HCl et 1M H₂SO₄ à 25 °C.

<i>Milieu</i>	Rs (Ω.cm ²)	n	Rct (Ω.cm ²)	L (H.cm ²)	RL (Ω.cm ²)	Cdl (μF.cm ⁻²)
<i>HCl 1M</i>	0,997	0,89	27,32	-	-	528,85
<i>H₂SO₄ 1M</i>	3,971	0,90	4,069	0,851	26,21	567,9

Comme nous l'avons observé sur le tableau III.5, la valeur de résistance de transfert de charge (Rct) de l'acier en milieu HCl (27,32 Ω cm²) est plus grande que celle en milieu H₂SO₄ (4,069 Ω cm²) et par conséquent la valeur de la capacité de double couche C_{dl} en milieu H₂SO₄ (567μF.cm⁻²) est plus grande que celle en milieu HCl (528μF.cm⁻²), ce qui indique

que la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en milieu H_2SO_4 est plus grande que celle en milieu HCl . Ce résultat se traduit sur le diagramme de Nyquist par le demi-cercle de l'acier en milieu HCl qui a été plus grand que celui en milieu H_2SO_4 . Ces résultats confirment ceux obtenus à partir des courbes de polarisation.

La Figure III.6 montre les diagrammes d'impédance simulés et expérimentales avec les circuits équivalents pour l'acier au carbone immergé dans une solution d'acide sulfurique et chlorhydrique. Excellent ajustement avec les deux modèles a été obtenu pour toutes les données expérimentales. Pour l'acier au carbone en milieu HCl , le circuit équivalent composé de la résistance d'électrolyte, (R_s), en série avec une résistance de transfert de charge, R_{ct} , en parallèle avec une capacité C_{dl} . Il convient de mentionner que la valeur de la capacité double couche (C_{dl}) est affectée par les imperfections de la surface, et que cet effet est simulé via un élément à phase constante (CPE) (évalué par le paramètre n) (Figure III.6(a)) [2]. Pour l'acier au carbone en milieu H_2SO_4 , le circuit se compose de la résistance de solution R_s , de la résistance de transfert de charge R_{ct} , de l'élément de phase constante (CPE), des éléments inductifs ; de R_L et de L (Figure III.6 (b)) [1]. Le circuit utilisé permet d'identifier à la fois la résistance de solution (R_s) et la résistance de transfert de charge (R_{ct}).

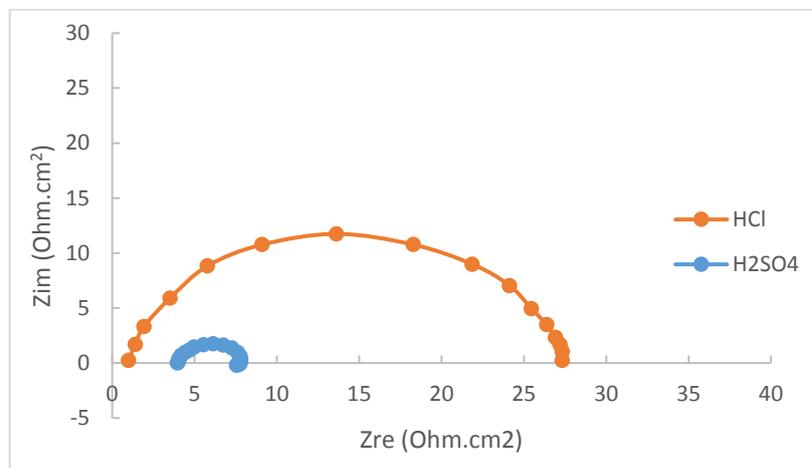


Figure III.5 : Diagrammes SIE pour l'acier au carbone en milieu 1M HCl et 1M H_2SO_4 à 25 °C.

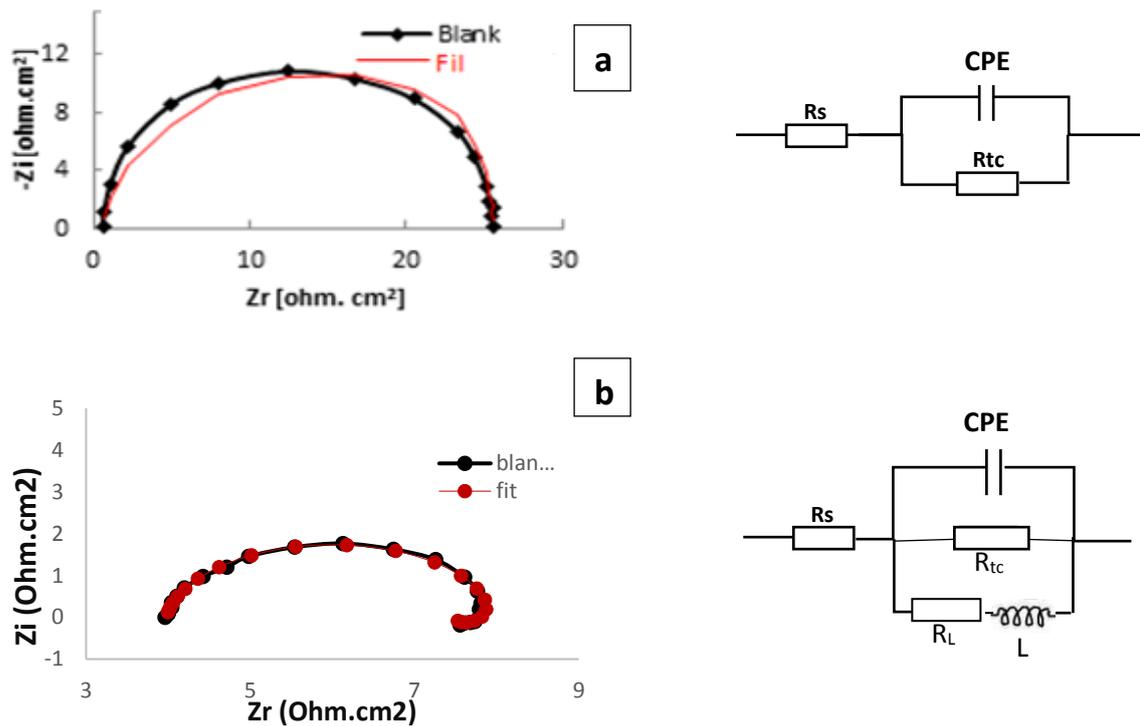


Figure III.6 : Diagrammes d'impédance simulés et expérimentales de l'acier au carbone avec les circuits équivalents en milieu (a) HCl 1M et (b) H₂SO₄ 1M.

Le CPE est composé d'un coefficient de proportionnalité Y_0 et d'un coefficient n . Le paramètre n est utilisé pour mesurer l'inhomogénéité de surface résultant de la rugosité de surface [4]. Par conséquent, La fonction de l'impédance d'un CPE est définie par la relation III.4 [5] :

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \tag{III.4}$$

Où j est le nombre imaginaire ; ω est la vitesse angulaire ($\omega = 2\pi f$), où f est la fréquence.

La capacité du double couche C_{dl} déterminée par l'expression suivante [6,7] :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{ct}} \tag{III.5}$$

Avec C_{dl} : capacité double couche ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$); f_{max} : fréquence maximale (Hz) et R_{ct} : résistance de transfert de charge ($\Omega.\text{Cm}^2$)

III.1.3.3. Analyse de la surface de métal en milieu HCl et H₂SO₄ par microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin de valider les résultats obtenus par les tests gravimétriques et électrochimiques, une analyse de morphologie de la surface d'un échantillon de l'acier au carbone a été réalisée par MEB.

Les observations au MEB effectuées à tension accélératrice de 10 kV, avant et après l'immersion des échantillons d'acier au carbone dans une solution de HCl 1M et H₂SO₄ 1M pendant 24 h à 25 °C, sont illustrées dans les figures (III.7 - III.9). Elles ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque BRUKER TESCAN VEGA3 SB, qui nous a permis en particulier la mise en évidence de la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier.

Les figures III.8 et III.9 révèlent que les surfaces d'acier après immersion dans des solutions de 1M HCl et de 1 M H₂SO₄ sont fortement détériorées en raison d'une dissolution excessive de l'acier au carbone dans la solution corrosive.

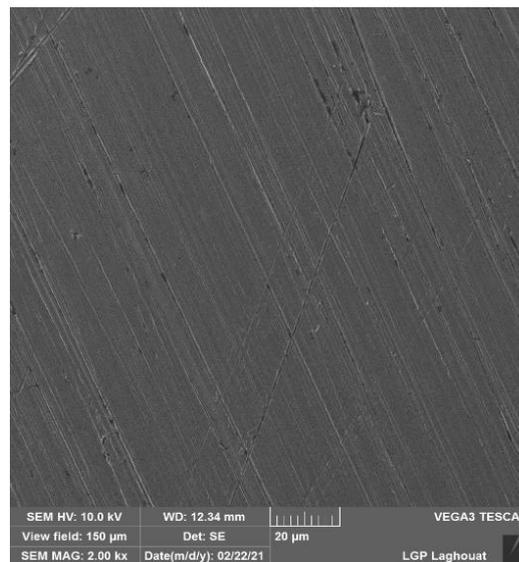


Figure III.7 : MEB de l'acier au carbone avant immersion

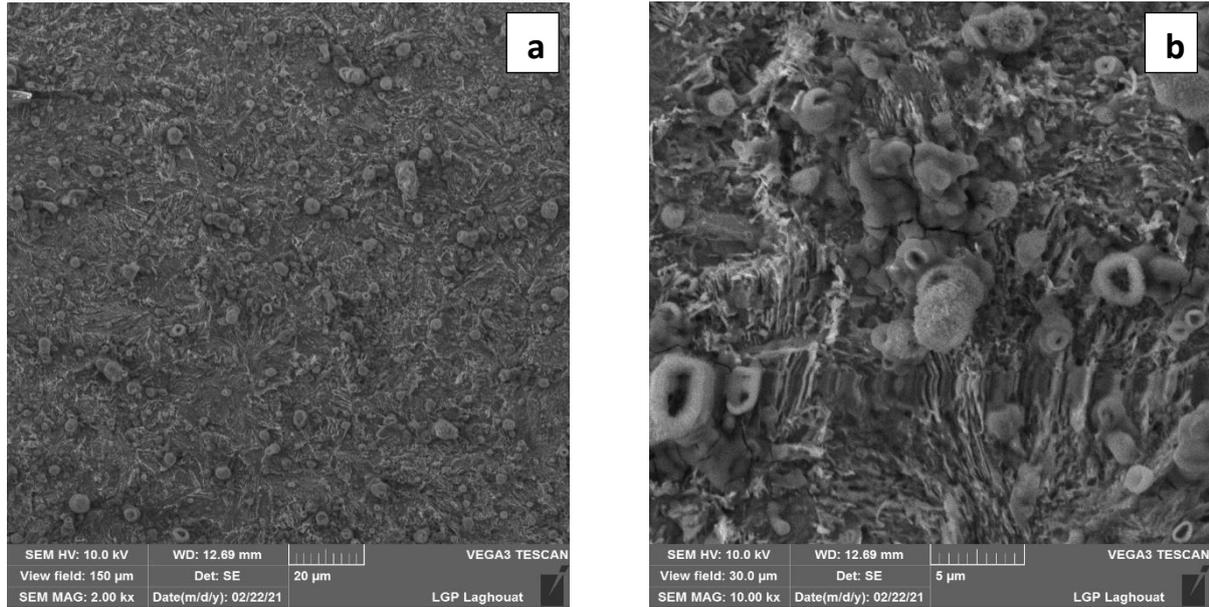


Figure III.8 : Les différents agrandissements (a) 2 KX, (b) 10 KX du Micrographie (MEB) de la surface d'acier au carbone après 24h d'immersion à 25°C dans HCl 1M

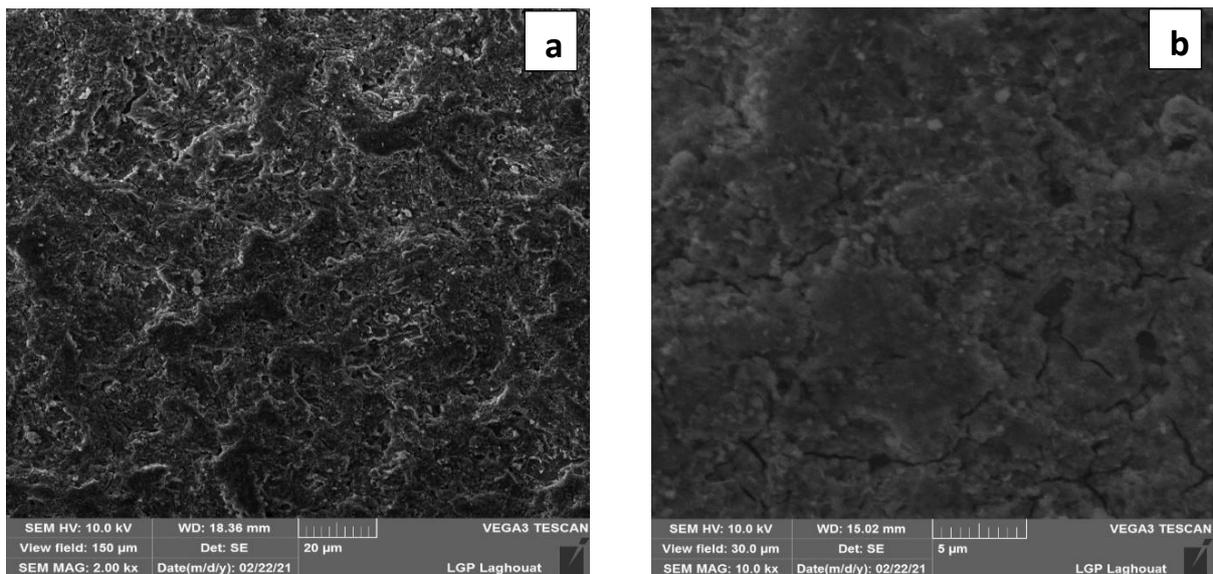


Figure III.9 : Les différents agrandissements (a) 2 KX, (b) 10 KX du Micrographie (MEB) de la surface d'acier au carbone après 24h d'immersion à 25°C dans H₂SO₄1M

On remarque la présence d'une quantité importante de produits de corrosion, couvrant toute la surface de l'échantillon où l'attaque des deux acides est différente. En milieu chlorhydrique (figure III.8), l'apparition de quelques piqûres diffusée sur la surface de l'acier, par contre, en milieu sulfurique (figure III.9) est fortement endommagée avec l'apparition des cavités longitudinales sur toute la surface de l'acier, ce qui confirme, les résultats obtenus à partir des essais électrochimiques, que l'acide sulfurique est plus agressif que l'acide chlorhydrique.

III.2. Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement de l'acier en milieu acide en utilisant des techniques gravimétriques, électrochimiques et par la suite, une analyse de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB). A partir des méthodes gravimétriques, la vitesse de corrosion de l'acier au carbone dépend du temps d'immersion et de la température du milieu corrosif.

Les résultats obtenus par la méthode gravimétriques, électrochimiques et l'analyse de la surface suggèrent que le milieu H_2SO_4 1M devient de plus en plus agressif que le milieu HCl 1M. L'augmentation du temps d'immersion favorise la formation d'une couche de produits de corrosion couvrant la majorité de la surface de l'acier dans les deux milieux.

Mais cette couche n'est pas adhérente sur la surface de l'acier ce qui induit à l'augmentation de la vitesse de corrosion avec le temps d'immersion.

Références bibliographiques

- [1] Djellab M, Bentrah H, Chala A, Taoui H, Kherief S, Bouamra B. ; Synergistic effect of iodide ions and barkresin of Schinus molle for the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel in H₂SO₄. *Materials and Corrosion*. 1–13(2020).
- [2] Deng S., Li X. ; Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science*. 55 : 407–415(2012).
- [3] Qian B., Wang J., Zheng M., and Hou B., Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄. *Corrosion Science*. 75 : 184-192(2013).
- [4] Lopez, D.A., Simison, S.N., De Sanchez, S.R., "The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole". *Electrochimica Acta*. 48(7) : 845-854(2003).
- [5] Macdonald, J.R., "Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes". *Journal of Electroanalytical Chemistry and interfacial electrochemistry*. 223(1-2) : 25-50(1987).
- [6] Taoui H., Bentrah H., Chala A., Djellab M. Barkresin of Schinus molle as an eco-friendly inhibitor for API 5L X70 pipeline steel in HCl medium. *Materials and Corrosion*. (2018).
- [7] Gualdrón A. F., Becerra E. N., Peña D. Y., Gutiérrez J. C., and Becerra H.Q. ; Inhibitory effect of *Eucalyptus* and *Lippia Alba* essential oils on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Journal of Materials Environmental Science*. 4 : 143-158(2013).

CHAPITRE IV

*Etude de l'inhibition de
la corrosion de l'acier
au carbone par les
huiles essentielles*

IV.1. Introduction

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie. Leurs grandes applications sont les bains de décapages des métaux et le nettoyage des installations industrielles qui font l'objet d'une importante dissolution métallique [1]. Pour ralentir l'agressivité de cet acide, l'utilisation d'inhibiteurs est la méthode de protection la plus pratique contre les processus de corrosion.

Ce travail de thèse vise principalement la valorisation de la flore algérienne, via l'utilisation des huiles, extraites de quatre plantes aromatiques, qui a retenu notre attention à savoir : *Artemisia Absinthium L (AAL)*, *Artemisia Judaica L (AJL)*, *Schinus Molle L (SML)* et *Pistacia Lentiscus L (PLL)* en tant qu'inhibiteurs de la corrosion métallique en milieu acide chlorhydrique et acide sulfurique.

Les tests d'évaluation de l'effet de ces huiles sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide, ont été réalisés par différentes techniques : la gravimétrie et les techniques électrochimiques (courbe de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique). Les courbes obtenues sont comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur (Blanc). L'examen de la surface par la microscopie électronique à balayage (MEB) a également été utilisé afin de déterminer le type de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl et H₂SO₄. Pour mieux connaître le mécanisme d'inhibition de ces huiles, et leurs efficacités d'adsorption, nous avons étudiés les paramètres thermodynamiques ainsi que les paramètres cinétiques en absence et en présence des différents inhibiteurs à différents milieux.

IV.2. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide HCl 1M et H₂SO₄ 1M

IV.2.1. Etude gravimétrique

La méthode gravimétrique est une des premières démarches suivies pour connaître le comportement inhibiteur / métal.

Dans cette étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier au carbone en deux milieux différents (HCl 1M et H₂SO₄ 1M) à 25°C en absence et en présence des différents inhibiteurs à des différentes concentrations des huiles des plantes étudiées.

Pour chaque concentration, la valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions.

La méthode gravimétrique, nous permet de suivre l'évolution de l'efficacité inhibitrice des huiles essentielles des plantes étudiées en fonction de la variation de la concentration, du temps d'immersion et de la température.

Nous avons étudié dans notre travail :

- L'effet de la concentration, dans une gamme de concentration des huiles essentielles comprise entre 0,5 g/l et 2,5 g/l dans les deux acides à la température de 25°C et un temps d'immersion de 1h. Cette gamme de concentrations a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif.
- L'effet du temps d'immersion pour différentes concentrations à 1h, 4h et 24h en milieu HCl 1M et en H₂SO₄ 1M ;
- Effet de la température dans l'intervalle de 25-50°C, pour un temps d'immersion de 1h, 4h et 24h pour une concentration optimal.

IV.2.1.1. Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice

La variation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et de l'efficacité inhibitrice EI (%), obtenues par la méthode de perte de poids en fonction de la concentration des inhibiteurs en deux milieux (HCl et H₂SO₄ 1M) à 25°C pendant 1h d'immersion, sont résumées dans les tableaux IV.1 et IV.2, et présentées par les figures IV.1 et IV.2.

Tableau IV.1 : Vitesses de corrosion de l'acier et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des inhibiteurs dans HCl 1M à 25°C pour $t_{im} = 1h$.

<i>Inhibiteur</i>	<i>Concentration (g.l⁻¹)</i>	<i>Vitesse de corrosion (mg.cm⁻²h⁻¹)</i>	<i>Efficacité inhibitrice (%)</i>	
Blanc	0	0,628	-	
	0,5	0,386	38,53	
	1	0,256	59,23	
	AAL	1,5	0,180	71,33
	2	0,119	81,05	
	2,5	0,081	87,10	
AJL	0,5	0,382	39,17	
	1	0,297	52,70	
	1,5	0,203	67,67	
	2	0,153	75,63	
	2,5	0,101	83,91	

SML	0,5	0,466	25,79
	1	0,385	38,69
	1,5	0,284	54,77
	2	0,233	62,89
	2,5	0,195	68,94
PLL	0,5	0,395	37,10
	1	0,287	54,29
	1,5	0,207	67,03
	2	0,146	76,75
	2,5	0,088	85,98

Tableau IV.2 : Vitesses de corrosion de l'acier et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des inhibiteurs dans H₂SO₄ 1M à 25°C pour t_{im} = 1h.

<i>Inhibiteur</i>	<i>Concentration (g.l⁻¹)</i>	<i>Vitesse de corrosion (mg.cm⁻²h⁻¹)</i>	<i>Efficacité inhibitrice (%)</i>
Blanc	0	0,826	-
AAL	0,5	0,599	32,32
	1	0,360	56,41
	1,5	0,260	68,52
	2	0,192	76,75
	2,5	0,130	84,26
AJL	0,5	0,591	28,45
	1	0,439	46,85
	1,5	0,351	57,50
	2	0,251	69,61
	2,5	0,164	80,14
SML	0,5	0,604	26,87
	1	0,466	43,58
	1,5	0,327	56,41
	2	0,289	65,01
	2,5	0,273	66,94
PLL	0,5	0,604	26,87
	1	0,449	45,64
	1,5	0,387	53,14
	2	0,268	67,55
	2,5	0,144	82,48

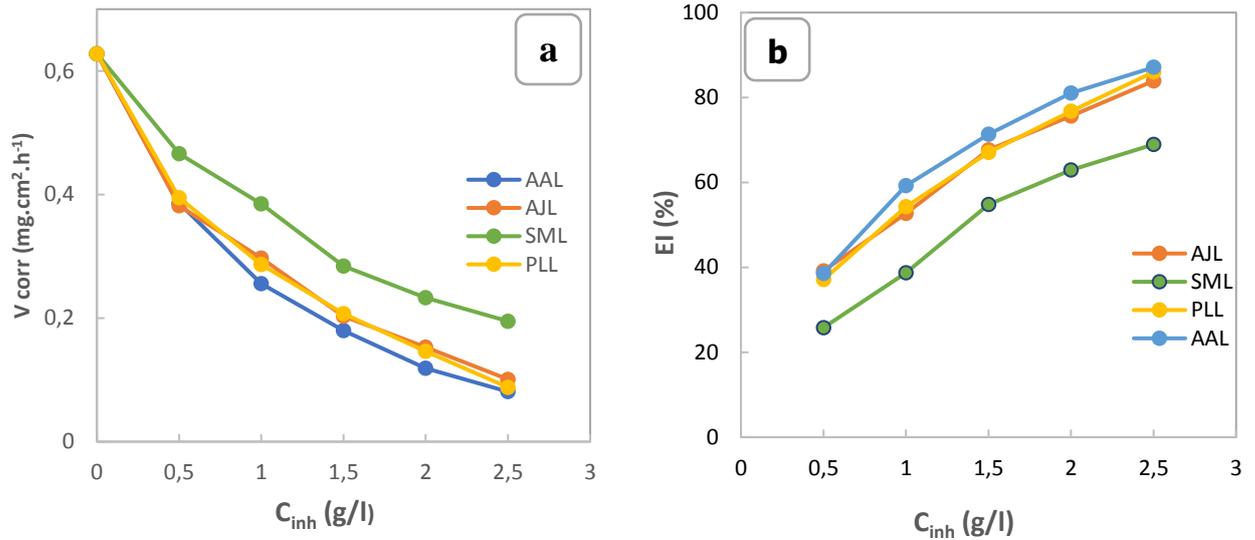


Figure IV.1: Evolution de la vitesse de corrosion (V_{corr}) (a) et l'efficacité inhibitrice (EI%) déterminée par gravimétrie (b), en fonction de la concentration en AAL, AJL, SML et PLL en milieu HCl 1M.

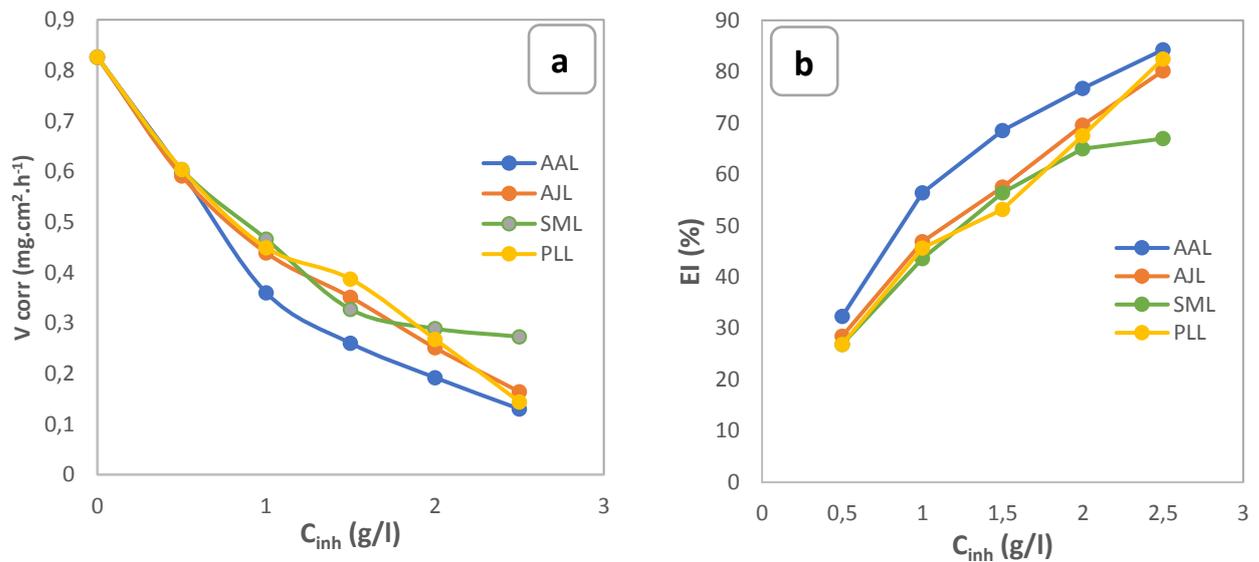


Figure IV.2: Evolution de la Vitesse de corrosion (V_{corr}) (a) et l'efficacité inhibitrice (EI%) déterminée par gravimétrie (b), en fonction de la concentration en AAL, AJL, SML et PLL en milieu H₂SO₄ 1M.

Pour les quatre inhibiteurs, l'analyse des résultats a permis de remarquer une tendance identique dans les deux milieux, où la vitesse de corrosion diminue fortement avec l'augmentation de la concentration en AAL, AJL, SML et PLL, conduisant à l'augmentation de l'inhibition de la corrosion avec la croit de la concentration de l'inhibiteur. Avec l'ajout de 2,5 g.l⁻¹ des inhibiteurs AAL, AJL, SML et PLL, les valeurs de vitesse de corrosion diminuent de 0,628 et 0,826 mg.cm⁻² h⁻¹ de 1M HCl et 1M H₂SO₄ respectivement, à (0,081, 0,101, 0,195

et 0,088) et (0,130, 0,164, 0,273 et 0,144) $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ respectivement pour AAL, AJL, SML et PLL dans les solutions de 1M HCl et 1M H_2SO_4 . Ce comportement peut être expliqué par l'adsorption des molécules actives contenues dans l'huile (composés hétérocycliques et hétéroatomes) à la surface du métal et la formation d'une couche barrière ou film moléculaire entre le métal et le milieu corrosif [2]. L'adsorption dépend fortement à la présence de groupes d'atomes polaires tels que les hétéroatomes (N, O et S).

L'efficacité d'inhibition augmente fortement avec l'augmentation de la concentration qui atteint une valeur maximale de 87,10% dans HCl 1M en présence de 2,5 g/L de AAL (figure IV.1 (a)). L'efficacité dans 1M H_2SO_4 est inférieure à celle dans une solution 1M HCl. Ces résultats, nous dévoilent que les huiles issues des plantes étudiées possèdent des bonnes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier de carbone dans les deux acides. L'AAL est plus efficace que les autres inhibiteurs même à une très peu quantité (1 g/l) dans les deux milieux acides.

La propriété d'inhibition de la corrosion du AAL, AJL, SML et PLL est probablement due à l'action inhibitrice de certains composants majeurs du AAL, AJL, SML et PLL contiennent des paires électroniques libres des hétéroatomes (comme l'oxygène) et les électrons π , celles-ci peuvent bloquer les sites actifs et donc réduire la vitesse de corrosion. Par ailleurs, le caractère inhibiteur du AAL, AJL, SML et PLL peut également être imputé à un effet intermoléculaire synergique des différents constituants actifs présents dans ces huiles bien que des composés mineurs [3].

IV.2.1.2. Effet du temps d'immersion

À l'aide des mesures gravimétriques, L'évolution de l'effet protecteur des inhibiteurs AAL, AJL, SML et PLL contre la corrosion de l'acier au carbone en fonction du temps d'immersion a été réalisée. Pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier au carbone à savoir 1 h, 4 h et 24 h en milieu HCl 1M et H_2SO_4 1M en l'absence et en présence les huiles essentielles de AAL, AJL, SML et PLL à différente concentration.

Tableau IV.3 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion à différentes concentrations des inhibiteurs (AAL, AJL, SML et PLL) pour la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M à 25°C.

Concentration (g.L ⁻¹)	Vitesse de corrosion (mg cm ² h ⁻¹)			Efficacité inhibitrice (%)		
	1h	4h	24h	1h	4h	24h
Blanc	0,628	0,823	0,95	-	-	-
AAL						
0,5	0,386	0,332	0,340	38,53	59,65	64,21
1	0,256	0,289	0,213	59,23	64,88	77,57
1,5	0,180	0,211	0,146	71,33	74,36	84,63
2	0,119	0,156	0,110	81,05	81,04	88,42
2,5	0,081	0,119	0,092	87,10	85,54	90,31
AJL						
0,5	0,382	0,378	0,485	39,17	54,07	48,94
1	0,297	0,285	0,295	52,70	65,37	68,94
1,5	0,203	0,224	0,285	67,67	72,78	70,00
2	0,153	0,135	0,190	75,63	83,59	80,00
2,5	0,101	0,123	0,156	83,91	85,05	83,57
SML						
0,5	0,466	0,493	0,429	25,79	40,09	54,84
1	0,385	0,456	0,306	38,69	44,59	67,78
1,5	0,284	0,366	0,288	54,77	55,52	69,68
2	0,233	0,292	0,279	62,89	64,52	70,64
2,5	0,195	0,287	0,279	68,94	65,12	70,64
PLL						
0,5	0,395	0,447	0,481	37,10	45,88	49,31
1	0,287	0,302	0,198	54,29	63,43	79,10
1,5	0,207	0,202	0,175	67,03	75,54	81,52
2	0,146	0,152	0,127	76,75	81,59	86,62
2,5	0,088	0,100	0,123	85,98	87,89	87,05

Tableau IV.4 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion à différentes concentrations des inhibiteurs AAL, AJL, SML et PLL pour la corrosion de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 1M à 25°C.

Concentration (g.L ⁻¹)	Vitesse de corrosion (mg cm ² h ⁻¹)			Efficacité inhibitrice (%)		
	1h	4h	24h	1h	4h	24h
Blanc	0,826	1,231	3,707	-	-	-
AAL						
0,5	0,599	0,550	1,394	32,32	55,32	62,39
1	0,360	0,450	1,320	56,41	63,44	64,39
1,5	0,260	0,290	1,000	68,52	76,44	73,02
2	0,192	0,210	0,736	76,75	82,94	80,14
2,5	0,130	0,197	0,579	84,26	83,99	84,38
AJL						
0,5	0,591	0,872	2,286	28,45	29,13	38,33
1	0,439	0,685	1,355	46,85	44,35	63,44
1,5	0,351	0,522	1,090	57,50	57,59	70,59
2	0,251	0,368	0,914	69,61	70,10	75,34

2.5	0,164	0,282	0,723	80,14	77,09	80,49
SML						
0.5	0,604	1,030	2,494	26,87	16,32	32,72
1	0,466	0,862	2,035	43,58	29,97	43,10
1.5	0,360	0,718	1,714	56,41	41,67	53,76
2	0,289	0,579	1,497	65,01	52,96	59,61
2.5	0,273	0,461	1,179	66,94	62,55	68,19
PLL						
0.5	0,604	0,921	2,008	26,87	25,18	45,83
1	0,449	0,712	1,518	45,64	42,16	59,05
1.5	0,387	0,532	1,191	53,14	56,78	67,87
2	0,268	0,379	0,930	67,55	69,21	74,91
2.5	0,144	0,251	0,621	82,48	79,61	83,24

Les Figures IV.3.a. et IV.3.b présentent respectivement l'évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion en présence de AAL, AJL, SML et PLL dans 1M HCl et H₂SO₄.



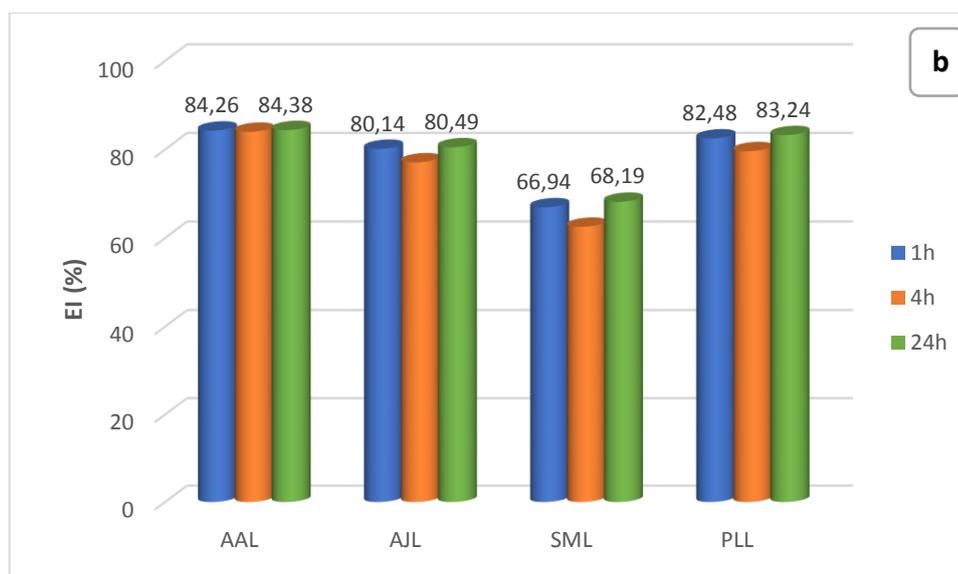


Figure IV.3 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M (a) et H₂SO₄ 1M (b) à une concentration optimale des inhibiteurs AAL, AJL, SML et PLL à 25°C.

Les résultats obtenus (tableau IV.3 et IV.4) présentant l'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone dans 1M HCl et 1M H₂SO₄ en présence de AAL, AJL, SML et PLL en fonction du temps d'immersion, montrent clairement que les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone augmentent avec le temps d'immersion en présence d'inhibiteur AAL, AJL, SML et PLL dans 1M H₂SO₄ pour toutes les concentrations, alors qu'en présence des différents inhibiteurs en milieu 1M HCl, la vitesse de corrosion influe légèrement par le temps d'immersion (une légère augmentation à 4h et une légère diminution à 24h par rapport au Blanc).

En ce qui concerne l'efficacité inhibitrice, nous remarquons une augmentation croissante en fonction du temps en présence des inhibiteurs en question à différentes concentrations dans les deux milieux. Sauf dans le cas de AJL en HCl, l'efficacité inhibitrice décroît légèrement après 24h, ceci peut être expliqué par la présence d'un film inhibiteur instable couvrant la surface de l'acier. Alors qu'en milieu H₂SO₄, l'efficacité inhibitrice décroît légèrement en présence SML et PLL après 4h. Ce qui est peut-être dû à la formation d'un film instable à l'interface. Généralement, Ces résultats montrent une bonne adsorption des composants d'AAL, AJL, SML et PLL durant le temps d'immersion sur la surface de l'acier et assurent l'inhibition de sa dissolution.

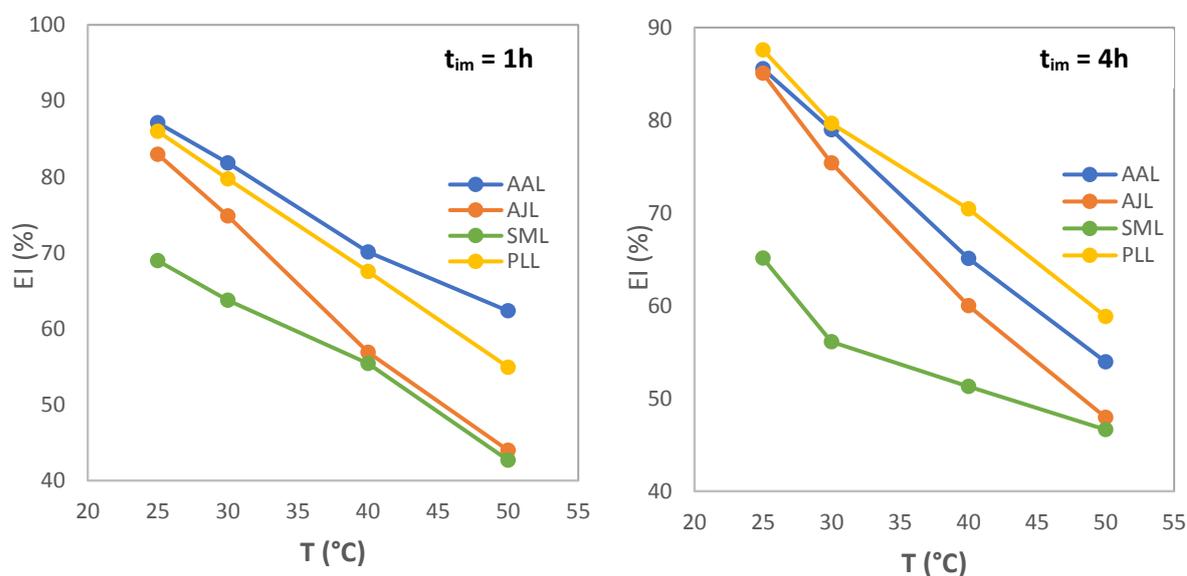
IV.2.1.3. Effet de la température

La température est l'un des facteurs d'une grande importance qui peut modifier simultanément le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal / inhibiteur dans ce milieu. L'élévation de la température peut avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. Les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement lorsque la température augmente.

L'étude de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition facilite le calcul des paramètres cinétiques et thermodynamiques pour les processus d'inhibition et d'adsorption (chimisorption ou physisorption) [4].

Afin de déterminer l'influence de ce facteur, nous avons fait des études par des mesures de perte de poids sur le pouvoir inhibiteur de différentes huiles testées (AAL, AJL, SML et PLL) dans un intervalle de températures, allant de 25 à 50°C pour une concentration optimale (2,5 g.l⁻¹), pendant les temps d'immersion étudiées 1h, 4h et 24heurs dans deux solutions de HCl 1M et H₂SO₄ 1M.

Les figures IV.4 et IV.5 représentent la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température pour les inhibiteurs AAL, AJL, SML et PLL dans les deux milieux acides. Différents paramètres tels que V_{corr} et l'EI (%) sont regroupés dans les tableaux IV.5 et IV.6.



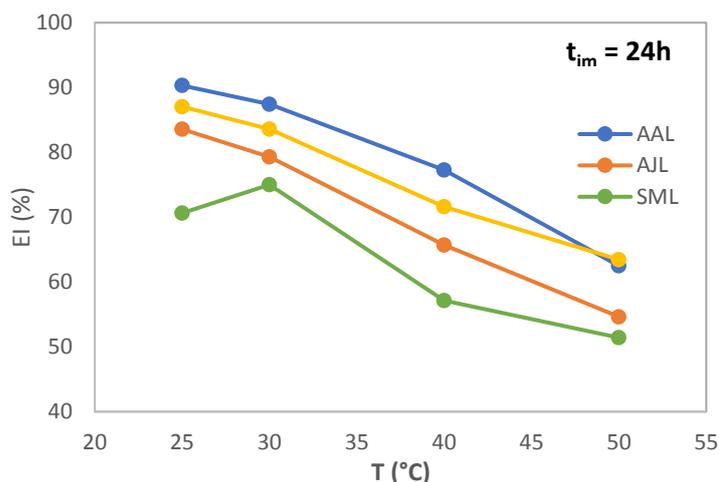


Figure IV.4: Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone en milieu HCl 1M en présence de 2,5g/L de l'huile de (AAL, AJL, SML et PLL) à différents temps d'immersion.

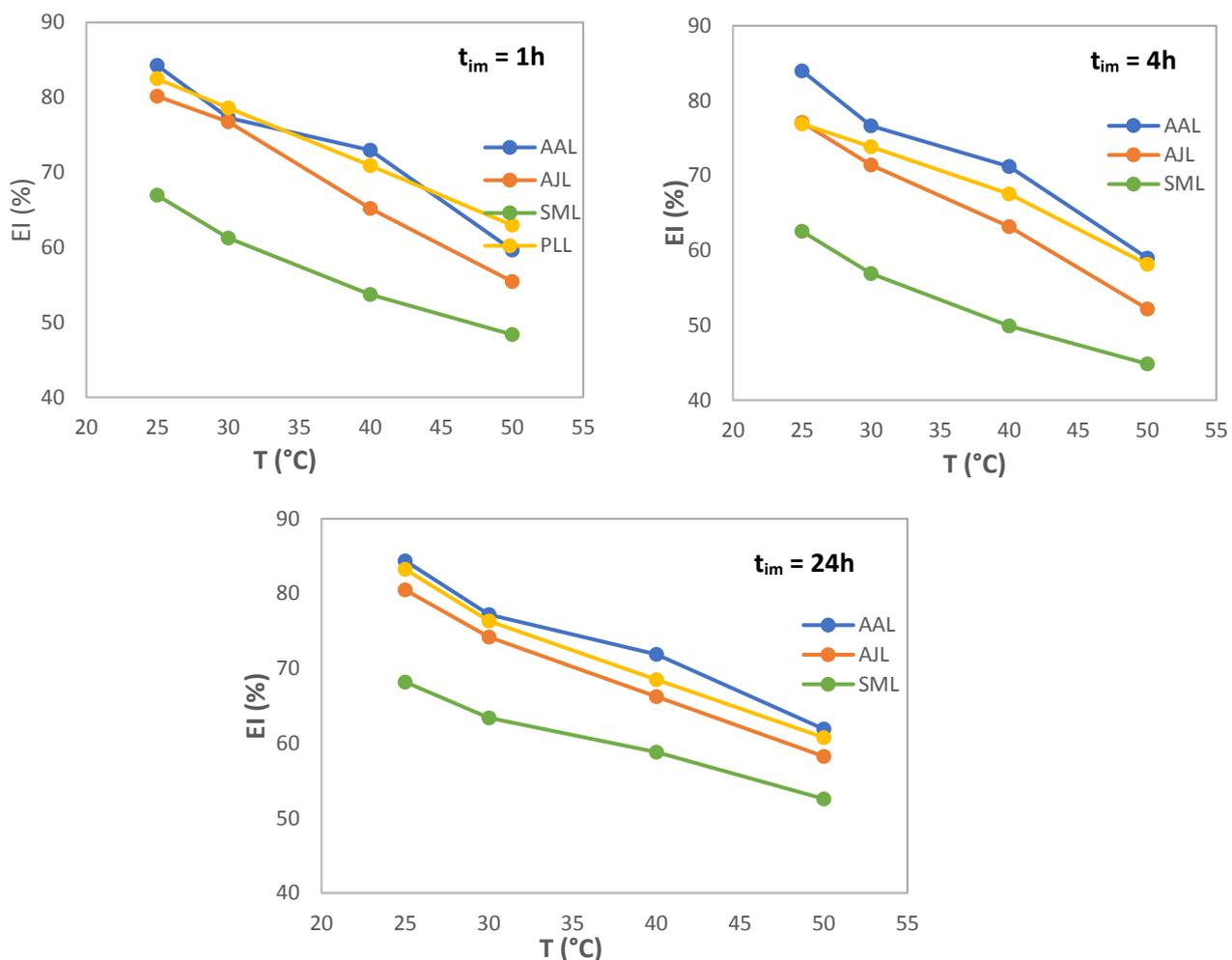


Figure IV.5 : Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone en milieu H₂SO₄ 1M en présence de 2.5g/L de l'huile de (AAL, AJL, SML et PLL) à différents temps d'immersion.

Tableau IV.5. Valeurs calculées de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et de l'efficacité d'inhibition (EI %) pour la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence de 2,5 g.l⁻¹ de l'huile pour différentes plantes étudiées à différents temps d'immersion.

Composé	Temps	T°C				T°C			
		25	30	40	50	25	30	40	50
		V_{corr} (mg.cm ⁻¹ .h ⁻¹)				EI (%)			
Blanc	1h	0,628	0,819	1,023	1,378	-	-	-	-
	4h	0,823	1,028	1,370	1,670	-	-	-	-
	24h	0,95	1,59	2,07	2,80	-	-	-	-
AAL	1h	0,081	0,149	0,306	0,519	87,10	81,80	70,08	62,33
	4h	0,119	0,216	0,478	0,769	85,54	78,98	65,10	53,95
	24h	0,092	0,20	0,47	1,05	90,31	87,42	77,29	62,50
AJL	1h	0,107	0,206	0,441	0,772	82,96	74,84	56,89	43,97
	4h	0,123	0,253	0,548	0,869	85,05	75,38	60,00	47,96
	24h	0,156	0,329	0,710	1,270	83,57	79,30	65,70	54,64
SML	1h	0,195	0,297	0,456	0,790	68,94	63,73	55,42	42,67
	4h	0,287	0,451	0,667	0,891	65,12	56,12	51,31	46,64
	24h	0,288	0,397	0,887	1,360	69,68	75,00	57,14	51,42
PLL	1h	0,088	0,166	0,332	0,621	85,98	79,73	67,54	54,93
	4h	0,100	0,209	0,405	0,687	87,59	79,66	70,43	58,85
	24h	0,123	0,261	0,587	1,023	87,05	83,58	71,64	63,46

Tableau IV.6 : Valeurs calculées de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et de l'efficacité d'inhibition (EI %) pour la corrosion de l'acier au carbone dans H_2SO_4 1M en absence et en présence de $2,5 \text{ g.l}^{-1}$ de l'huile pour différentes plantes étudiées à différents temps d'immersion.

Composé	T°C Temps	25	30	40	50	25	30	40	50
		V_{corr} ($\text{mg.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$)				EI (%)			
Blanc	1h	0,826	1,337	2,227	3,242	-	-	-	-
	4h	1,231	1,962	3,041	3,987	-	-	-	-
	24h	3,707	4,081	4,807	5,340	-	-	-	-
AAL	1h	0,130	0,304	0,602	1,308	84,26	77,26	72,96	59,65
	4h	0,197	0,458	0,875	1,635	83,99	76,65	71,22	58,99
	24h	0,579	0,930	1,352	2,034	84,38	77,21	71,87	61,91
AJL	1h	0,164	0,311	0,775	1,444	80,14	76,73	65,19	55,45
	4h	0,282	0,561	1,120	1,906	77,09	71,40	63,17	52,19
	24h	0,723	1,054	1,623	2,229	80,49	74,17	66,23	58,25
SML	1h	0,273	0,518	1,031	1,674	66,94	61,25	53,70	48,36
	4h	0,461	0,845	1,523	2,199	62,55	56,93	49,91	44,84
	24h	1,179	1,494	1,980	2,532	68,19	63,39	58,81	52,58
PLL	1h	0,144	0,286	0,648	1,201	82,48	78,60	70,90	62,95
	4h	0,251	0,513	0,987	1,669	76,90	73,85	67,54	58,13
	24h	0,621	0,965	1,514	2,094	83,24	76,35	68,5	60,78

Les données obtenues à partir des deux tableaux (IV.5 et IV.6) montrent que les vitesses de corrosion augmentent avec l'augmentation de la température à différents temps d'immersions pour les deux solutions (non inhibées et inhibées). Cet accroissement en présence d'inhibiteur est relativement inférieur que celle sans inhibiteur. Ceci confirme une légère dissolution métallique avec l'augmentation de la température. Cela peut être dû à l'existence d'une couche protectrice sur la surface de l'acier retardant sa dissolution malgré la détérioration de cette couche avec l'augmentation de la température du milieu.

L'efficacité d'inhibition des huiles essentielles diminue lorsqu'on augmente la température. Ce qui peut être attribué au fait que les températures plus élevées pourraient

provoquer la désorption des molécules inhibitrices de la surface de l'acier [5,6]. De plus, cette diminution pourrait être due à un affaiblissement de l'adsorption physique [7].

IV.2.1.4 Paramètres thermodynamiques

Afin de calculer l'énergie d'activation E_a pour la corrosion de l'acier au carbone, des mesures gravimétriques ont été effectuées en solution acide en l'absence et en présence de différentes huiles étudiées à une concentration fixée à 2,5g/L à différentes températures (25-50°C) et à différents temps d'immersion. L'équation d'Arrhenius a été utilisée pour la dépendance de la vitesse de corrosion avec la température [6,8] :

$$\ln V_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{IV. 2}$$

Où V_{corr} est la vitesse de corrosion (obtenue à partir des mesures de perte de poids) exprimée en ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$), E_a est l'énergie d'activation exprimée en (kJ.mol^{-1}), A est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius., R la constante des gaz parfait exprimée en ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température (K).

Le tracé du logarithme de la vitesse de corrosion ($\ln(V_{corr})$) en fonction de l'inverse de la température absolue ($1/T$) donne des lignes droites linéaires pour les différents inhibiteurs étudiés et dans les deux milieux acides (HCl 1M et H_2SO_4 1M) à différents temps d'immersion illustrant sur les figures IV.6 et IV.7. Les valeurs d'énergie d'activation (E_a) ont été calculées et données dans les tableaux (IV.7 et IV.8) en absence et en présence des différents inhibiteurs.

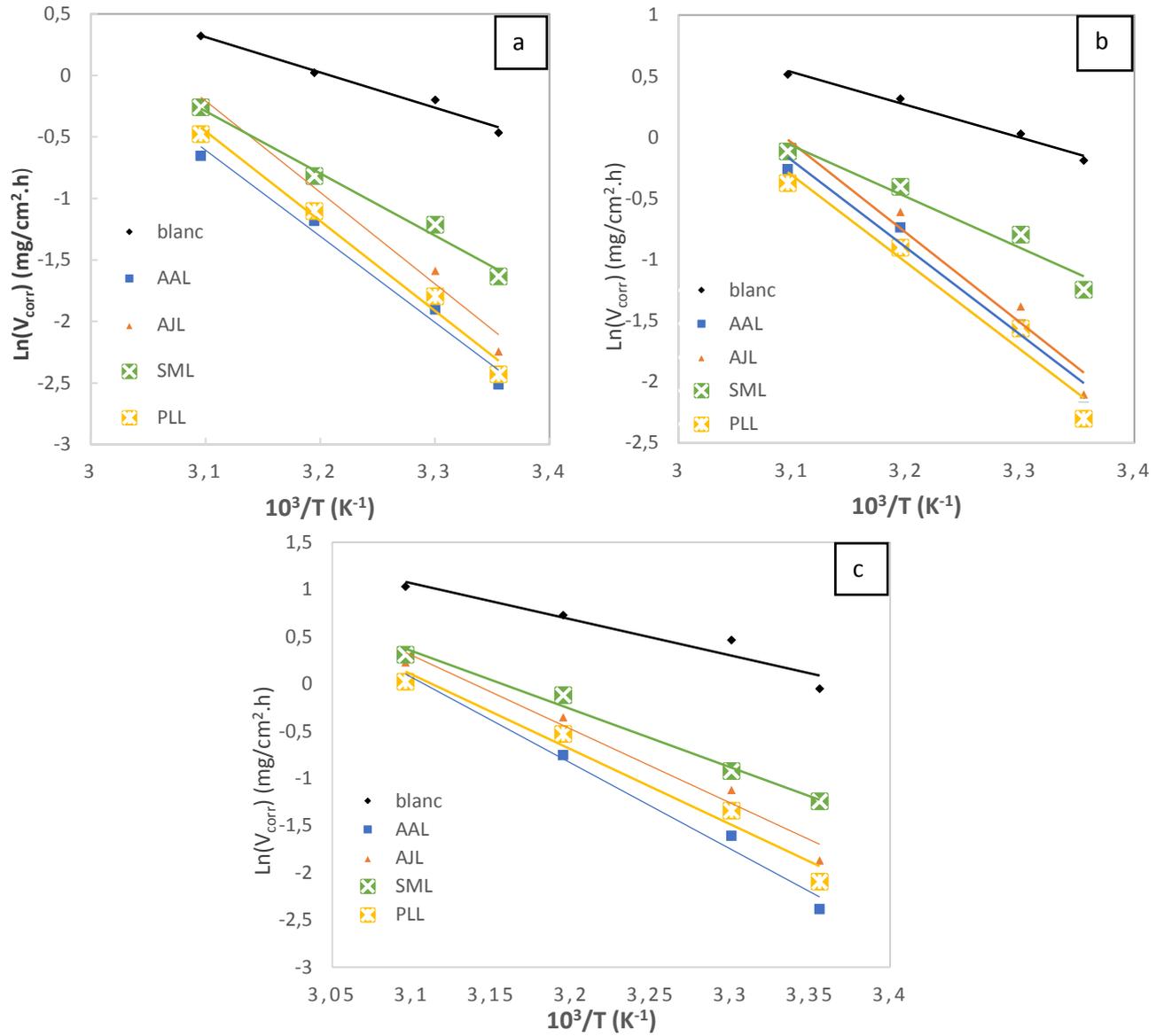


Figure IV.6 : Droites d'Arrhenius pour l'acier au carbone dans HCl 1M :(a) 1h, (b) 4h, (c) 24h en absence (blanc) et en présence de 2,5 g.l⁻¹ de différents inhibiteurs.

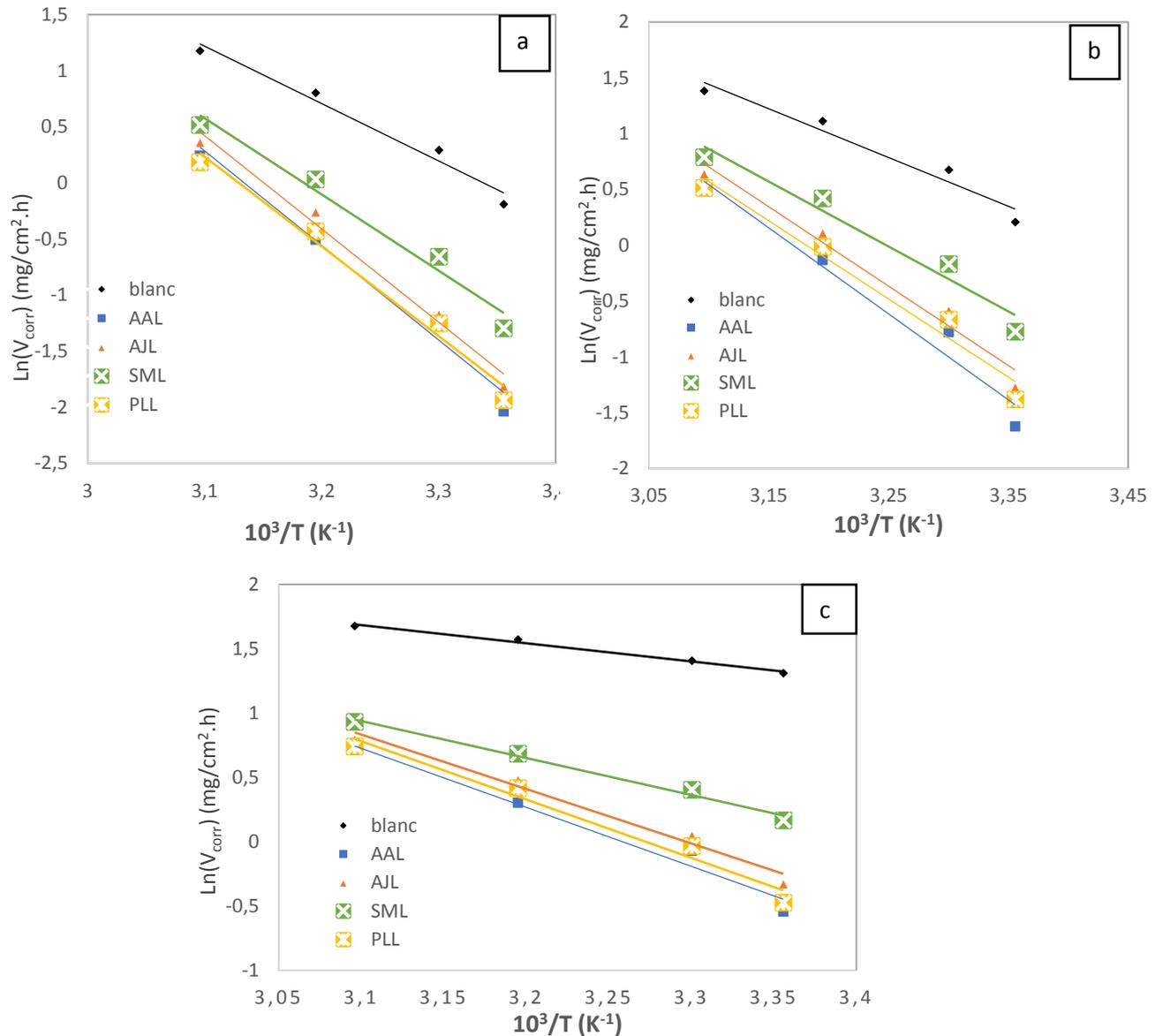


Figure IV.7 : Droites d'Arrhenius pour l'acier au carbone dans H₂SO₄ 1M : (a) 1h, (b) 4h, (c) 24h en absence (blanc) et en présence de 2,5 g.l⁻¹ de différents inhibiteurs.

En outre, l'enthalpie d'activation (ΔH°_a) et l'entropie (ΔS°_a) ont été déterminées sans et avec l'addition de différents inhibiteurs étudiés, en utilisant la formule alternative de l'équation d'Arrhenius suivante [9] :

$$\ln V_{corr} = \ln \frac{RT}{Nh} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} \quad \text{IV. 3}$$

Où h: Constante de Plank, N: Nombre d'Avogadro, ΔH°_a est l'enthalpie d'activation, ΔS°_a est l'entropie d'activation.

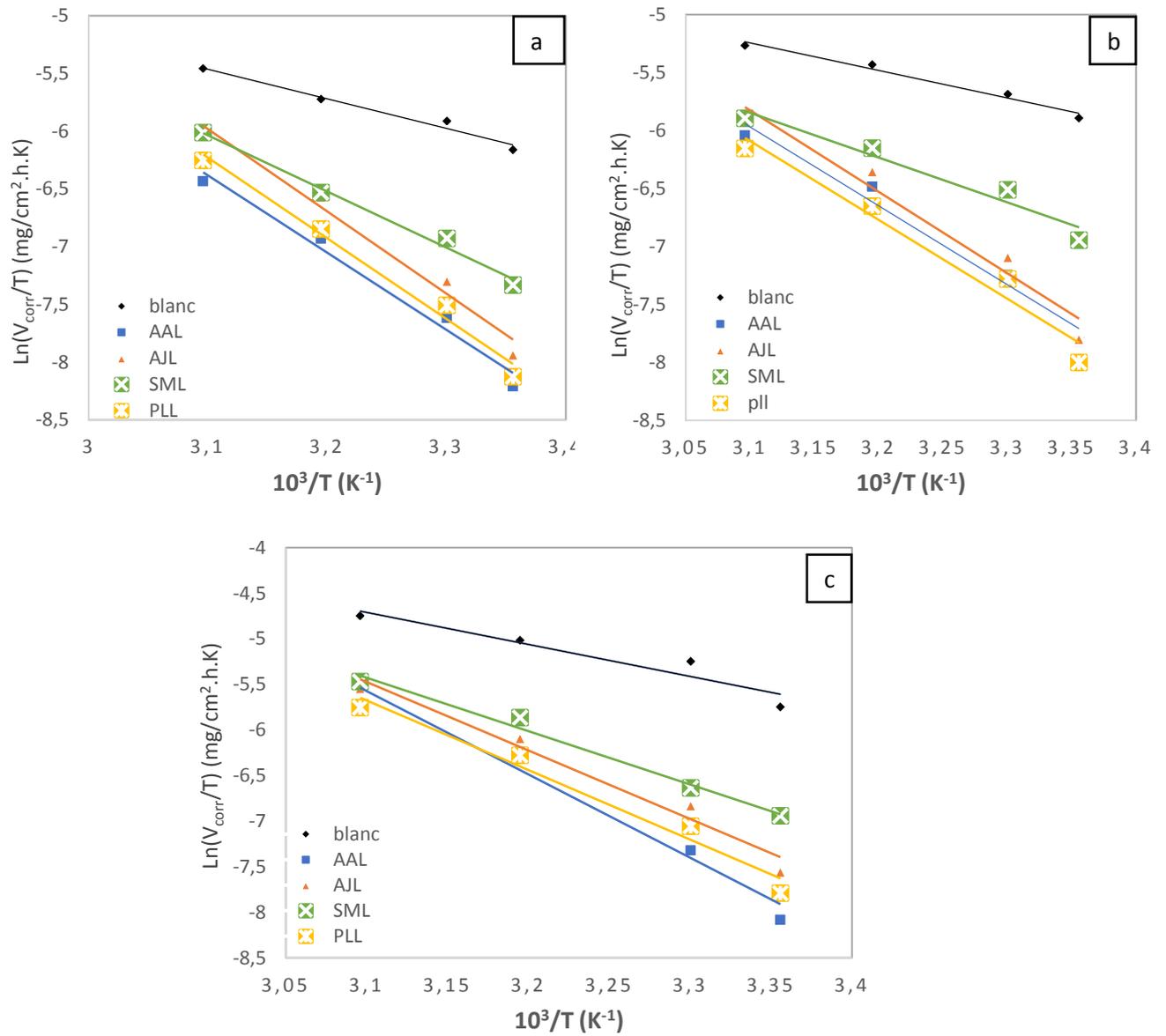


Figure IV.8 : Variation de $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $(1/T)$ du milieu HCl 1M:(a) 1h, (b) 4h, (c) 24h en absence et en présence de $2,5 \text{ g.l}^{-1}$ des différents inhibiteurs.

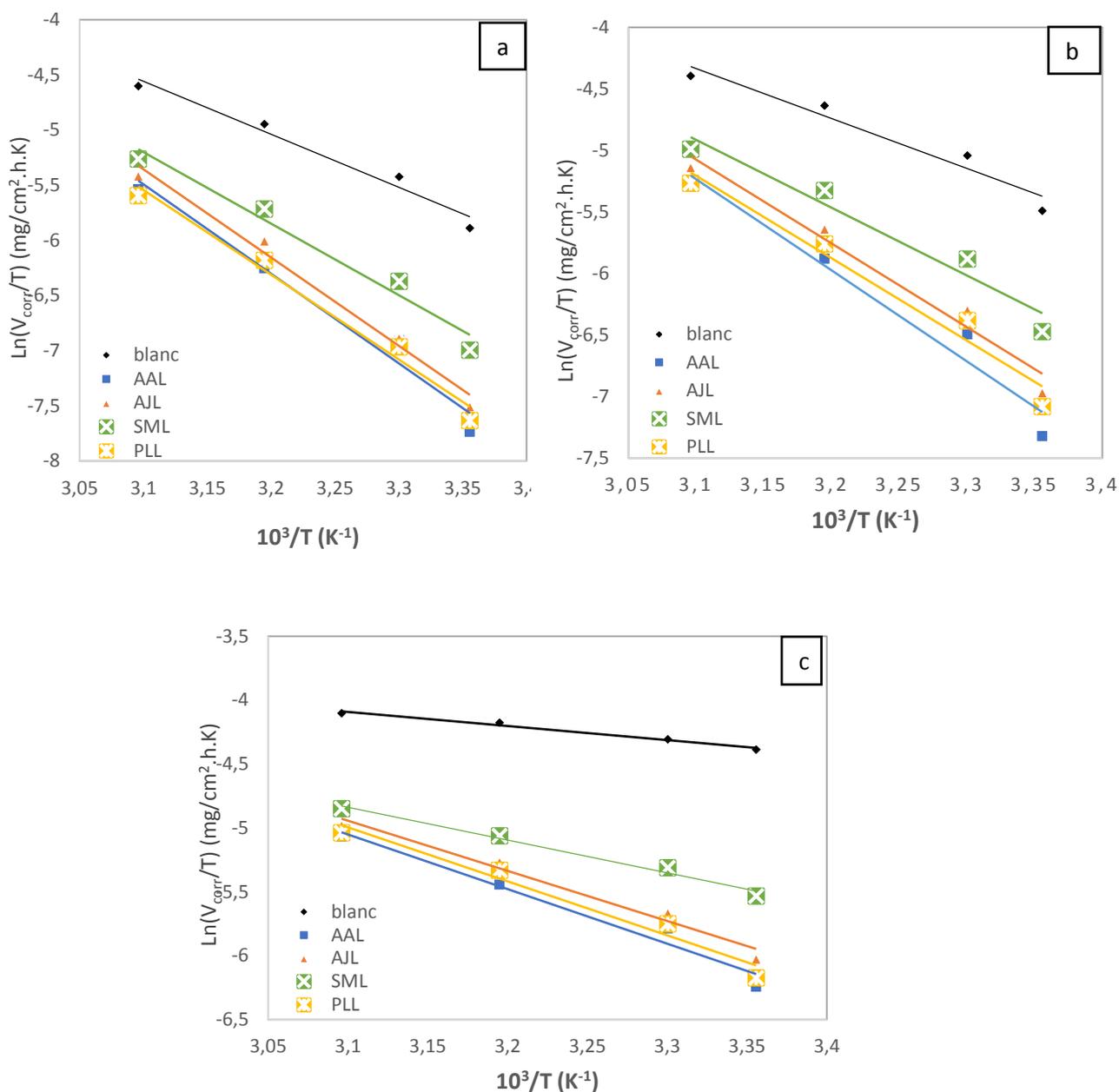


Figure IV.9 : Variation de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ du milieu H_2SO_4 1M : (a) 1h, (b) 4h, (c) 24h en absence et en présence de $2,5 \text{ g.l}^{-1}$ des différents inhibiteurs.

La représentation graphique du $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$), sans et avec l'ajout de différentes huiles à différents temps d'immersion a donné des droites linéaires (figures IV.8 et IV.9) ont une pente égale à $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une intersection de $[\ln(R/Nh) + (\Delta S_a^\circ/R)]$ [10,11]. Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° , à partir ces droites.

Tableaux IV.7 et IV.8 recueillent les valeurs des paramètres d'activation (E_a , ΔH_a° et ΔS_a°) pour la dissolution de l'acier au carbone dans les milieux corrosifs sans et avec ajout de $2,5 \text{ g.l}^{-1}$ de différents inhibiteurs.

Tableau IV.7: Paramètres d'activation, E_a , ΔH_a° et ΔS_a° de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence de $2,5 \text{ g/l}$ d'inhibiteurs à différents temps d'immersion.

Inhibiteur		R^2	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (kJ/mol)
Blanc	1h	0,981	23,863	21,284	-176,984
	4h	0,983	22,234	19,745	-179,924
	24h	0,921	31,774	29,194	-146,204
AAL	1h	0,980	58,184	55,605	-78,233
	4h	0,964	59,146	56,570	-71,798
	24h	0,987	75,593	75,984	-8,338
AJL	1h	0,979	61,833	59,254	-63,584
	4h	0,961	61,017	58,438	-64,815
	24h	0,973	65,042	62,463	-49,417
SML	1h	0,987	42,037	40,429	-122,394
	4h	0,955	34,705	32,126	-146,557
	24h	0,987	51,254	48,675	-91,777
PLL	1h	0,985	60,679	58,100	-69,221
	4h	0,977	59,149	56,567	-72,813
	24h	0,970	66,006	63,426	-48,120

Tableau IV.8: Paramètres d'activation, E_a et ΔH_a , ΔS_a de la corrosion de l'acier au carbone dans H_2SO_4 1M en absence et en présence de $2,5 \text{ g/l}$ d'inhibiteurs à différents temps d'immersion.

Inhibiteur		R^2	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (kJ/mol)
Blanc	1h	0,973	42,511	39,932	-111,647
	4h	0,952	36,297	33,718	-129,053
	24h	0,99	11,736	9,157	-191,902
AAL	1h	0,973	70,054	67,474	-34,020
	4h	0,960	64,100	61,521	-50,332
	24h	0,970	38,093	35,514	-129,445
AJL	1h	0,986	69,092	66,513	-35,874
	4h	0,972	59,152	56,573	-64,357
	24h	0,978	35,194	32,615	-137,532
SML	1h	0,972	56,476	53,897	-73,694
	4h	0,955	48,374	45,795	-96,433
	24h	0,988	23,380	21,301	-171,736

	1h	0,982	66,453	63,874	-45,618
PLL	4h	0,966	58,225	55,646	-68,323
	24h	0,969	37,704	35,125	-130,183

A la lumière des résultats du tableau IV.7 et IV.8, les coefficients de régression linéaire (R^2) sont proches de l'unité, indiquant que la relation linéaire entre $\ln(V_{\text{corr}})$ et l'inverse de la température absolue ($1/T$) est bonne.

Les énergies d'activation (E_a) déterminée en présence des huiles en question AAL, AJL, SML et PLL sont plus élevée que celle pour les solutions non inhibées (tableau IV.7 et IV.8). On peut observer que les valeurs d'énergie d'activation du processus de corrosion sont comprises entre ($34,705 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $75,593 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et entre ($23,380 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $70,054 \text{ kJ.mol}^{-1}$) en présence de la concentration optimale des inhibiteurs étudiés par rapport à blanc (HCl 1M et H_2SO_4 1M), qui est de l'ordre de ($31,774$ et $42,511 \text{ kJ.mol}^{-1}$) respectivement.

Selon la littérature, si un inhibiteur provoque une augmentation de la valeur de l'énergie d'activation (E_a) par rapport à la solution non inhibée, pourrait être fréquemment expliqué comme une suggestion de formation d'un film adsorbant par mécanisme de physisorption (interactions électrostatiques faibles) des inhibiteurs à la surface de l'acier [12,13]. Ce type de liaison électrostatique est sensible à la température, et ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température est élevée.

En milieu HCl, nous avons remarqué que l' E_a n'est pas affecté par le temps d'immersion (elle est quasi constante), par contre en milieu H_2SO_4 , les valeurs de E_a diminuent fortement avec l'augmentation du temps d'immersion où elles sont plus remarquables à 24h. Ceci peut être interprétée qu'à des niveaux plus élevés de couverture de surface, le processus de corrosion peut se dérouler sur la couche adsorbée d'inhibiteur et non sur la surface métallique conduisant à une diminution de l'énergie d'activation apparente [14].

A différents temps d'immersion, la valeur de l'énergie d'activation en présence de AAL dans les deux milieux est supérieure que celle en présence de AJL, SML et PLL. Ceci confirme que l'inhibiteur AAL est fortement adsorbée sur la surface métallique que les autres huiles étudiées par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace [15].

Par ailleurs, toutes les valeurs des enthalpies (ΔH_a) en absence et en présence des différentes huiles portent un signe positif indiquant la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier [3].

En milieu HCl, l'enthalpie d'activation augmente légèrement avec le temps d'immersion ce qui correspond à une diminution de la dissolution du métal. Par contre, en milieu H₂SO₄, les valeurs de (ΔH_a) diminuent avec le temps d'immersion. Cela peut être dû à la nature des anions trouvés en solutions acides. Il est bien connu que les ions Cl⁻ ont une plus forte tendance à s'adsorber que les ions SO₄⁻²[16].

Il est à noter que les valeurs E_a et ΔH_a varient de manière similaire, ce qui permet de confirmer l'équation thermodynamique bien connue IV.4 entre E_a et ΔH_a comme exposé dans le tableau IV.7 [17] :

$$\Delta H_a = E_a - (R * T) \quad \text{IV.4}$$

Concernant l'entropie d'activation ΔS_a , il est clair que le signe négatif ; signifie que le processus d'adsorption s'accompagne d'une diminution de l'entropie en présence des différents inhibiteurs que celle dans le blanc. Cela reflète la formation d'une couche stable ordonnée des huiles étudiées sur l'électrode de surface en acier au carbone [1].

Les valeurs négatives de ΔS_a indiquaient un ordre plus important produit au cours du processus d'activation. Ceci peut être obtenu par la formation d'un complexe activé représentant une association ou une fixation plutôt qu'une dissociation avec une perte conséquente des degrés de liberté du système au cours du processus [14].

En conclusion, les valeurs thermodynamiques obtenues prouvent que la physisorption des inhibiteurs étudiés s'adsorbe à la surface de l'acier au carbone en milieu acide. Ce résultat est en accord avec ceux d'autres auteurs [18,19].

IV.2.1.5. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques agit généralement par adsorption sur la surface métallique. Le processus d'adsorption est généralement décrit par des isothermes [20]. Les isothermes d'adsorption sont très importants susceptible de déterminer le mécanisme des réactions électrochimiques des métaux. Le mode d'action des inhibiteurs est souvent élucidé en connaissant le type d'adsorption et en déterminant les paramètres thermodynamiques qui caractérisent l'adsorption [21]. Le taux de recouvrement (θ) a été utilisé pour déterminer le meilleur isotherme qui décrit le procédé d'adsorption des huiles essentielles de chacune des quatre plantes étudiées à la température ambiante.

Ce taux de recouvrement a été calculé pour différentes concentrations des inhibiteurs en milieu acide à partir des valeurs de la vitesse de corrosion obtenues par la perte de masse, en utilisant l'équation (IV.5) suivante [22,23] :

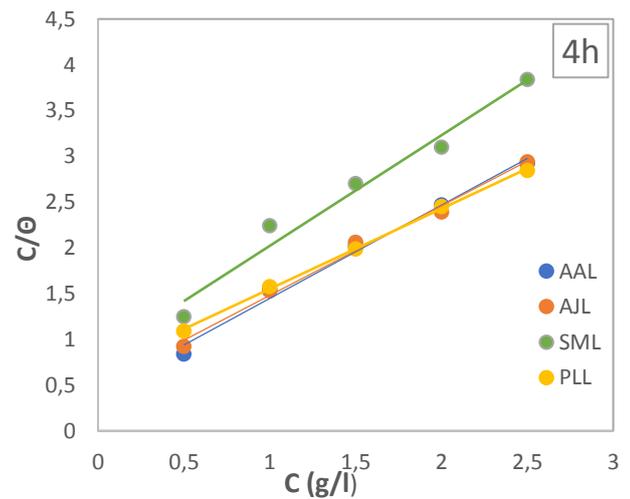
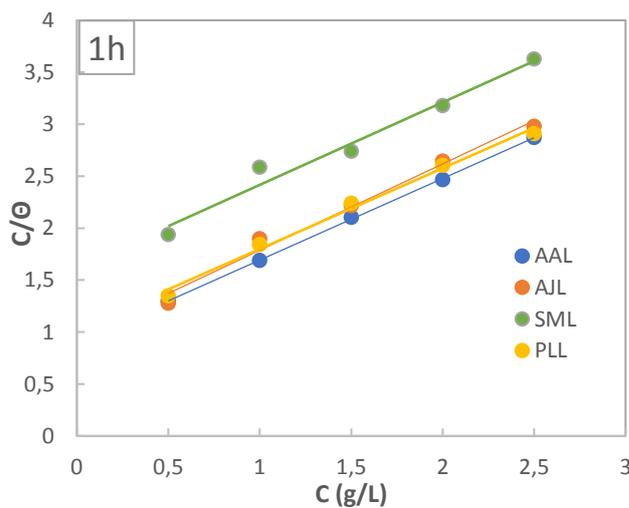
$$\theta = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \tag{IV.5}$$

Où : V_{corr} et V_{inh} sont respectivement, les vitesses de corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence d'inhibiteur.

Afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable, qui correspond à notre étude, deux types d'isothermes ont été testés pour leur ajustement aux données expérimentales comprenant Langmuir et Temkin. L'isotherme d'adsorption de Langmuir s'est avérée donner la meilleure description du comportement d'adsorption des inhibiteurs étudiés (Figures IV.10 et IV.11). Une corrélation entre la couverture de surface (θ) et la concentration d'inhibiteur (C_{inh}) dans l'électrolyte peut être représentée par l'équation (IV.6) suivante [24] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \tag{IV.6}$$

Où K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution.



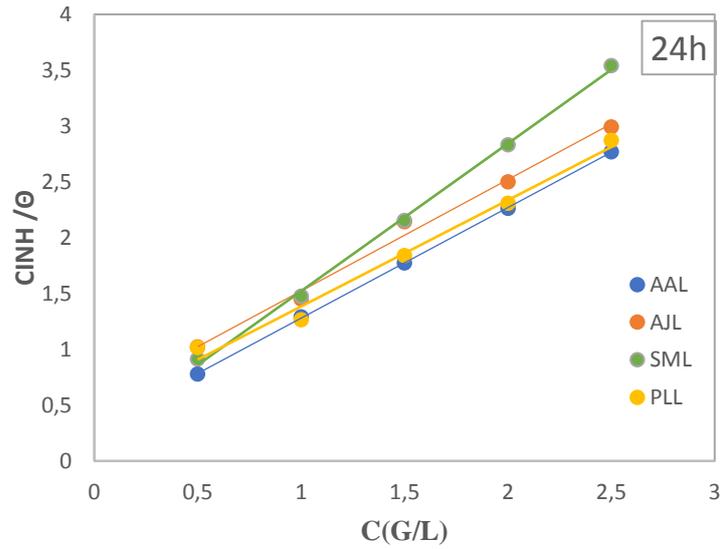
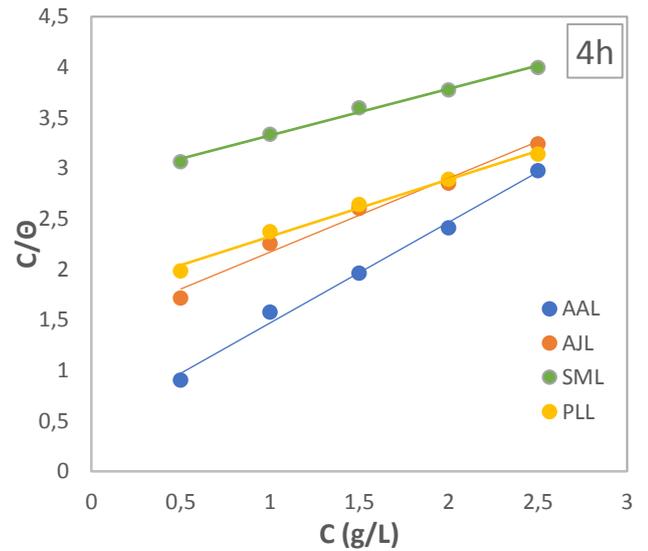
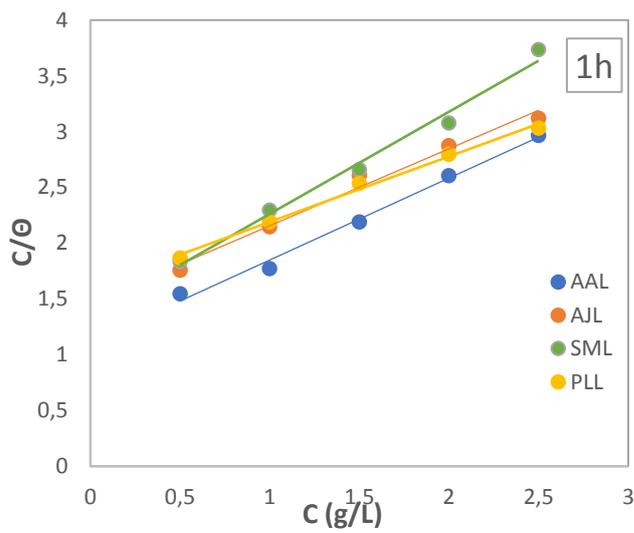


Figure IV.10: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans HCl 1M contenant différentes concentrations de AAL, AJL, SML et PLL à différents temps d'immersion à 25°C.



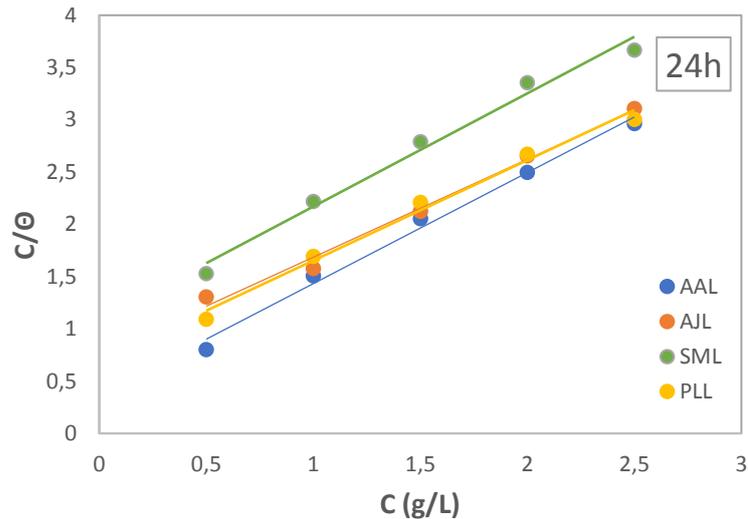
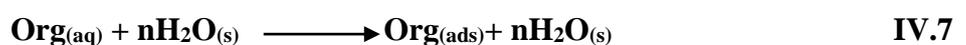


Figure IV.11: isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 1M contenant différentes concentrations de AAL, AJL, SML et PLL à différents temps d'immersion à 25°C.

Le tracé du rapport (C/θ) en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire avec des coefficients de corrélation (R²) proche de l'unité, confirmant que l'adsorption des inhibiteurs étudiés (AAL, AJL, SML et PLL) sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M et en H₂SO₄ 1M s'accordent bien avec le modèle de l'isotherme de Langmuir.

L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal suit le modèle de l'isotherme de Langmuir est due à la formation d'un film monocouche qui protège la surface du métal contre les attaques des anions présents dans la solution acide formant une couche barrière et empêchant la réduction des protons sur la surface de l'acier [25,26]. De plus, Cet isotherme suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée [27]. Ainsi, l'efficacité de cette barrière augmente avec l'augmentation des sites occupés par ces molécules adsorbées.

Dans la solution aqueuse, l'adsorption des inhibiteurs organiques à la surface de l'électrode peut être considérée comme un processus de quasi-substitution entre l'inhibiteur en phase aqueuse Org (aq) et les molécules d'eau [6] :



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées par l'inhibiteur organique.

Les valeurs de la constante d'équilibre (K) ont été déterminées par extrapolation des droites des isothermes d'adsorption de Langmuir avec l'axe C_{inh}/θ .

La constante d'adsorption K_{ads} et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) sont reliés par l'équation suivante [28] :

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(999K_{ads}) \quad \text{IV. 8}$$

Avec R est la constante de gaz parfait ($8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température thermodynamique et la valeur de 999 est la concentration d'eau dans la solution en g L^{-1} . L'énergie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} peut donc être calculée.

Les valeurs de K_{ads} et ΔG°_{ads} déterminées pour les quatre huiles en deux milieux acides sont énumérées dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de différentes huiles à la surface d'acier au carbone au carbone dans HCl 1M et H₂SO₄ 1M à 25°C.

Inhibiteur	Isotherme de Langmuir						
	t_{im}	HCl 1M			H ₂ SO ₄ 1M		
		R^2	K_{ads}	$-\Delta G_{ads}$	R^2	K_{ads}	$-\Delta G_{ads}$
AAL	1h	0,999	1,101	17,35	0,991	0,897	16,84
	4h	0,990	2,332	19,21	0,992	2,119	18,97
	24h	0,999	3,466	20,19	0,990	2,699	19,57
AJL	1h	0,985	1,044	17,22	0,983	0,682	16,16
	4h	0,991	1,992	18,82	0,983	0,694	16,21
	24h	0,991	1,906	18,71	0,990	1,335	17,83
SML	1h	0,974	0,616	15,91	0,987	0,742	16,37
	4h	0,973	1,228	17,62	0,993	0,349	14,50
	24h	0,998	5,027	21,11	0,984	0,919	16,90
PLL	1h	0,991	0,977	17,05	0,993	0,623	15,93
	4h	0,998	1,483	18,09	0,990	0,568	15,71
	24h	0,986	2,316	19,19	0,989	1,441	18,01

D'après le tableau IV.9, les constantes d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) en présence inhibiteur (pour les quatre huiles) en milieu HCl sont plus élevées que celles obtenues en milieu H_2SO_4 , ce qui signifie que les différents inhibiteurs sont fortement adsorbés à la surface, conduisant probablement à un recouvrement de grande surface de l'acier.

Pour les différents temps d'immersion et différents milieux corrosifs, la constante d'équilibre K_{ads} de AAL est supérieure à celles d'autres inhibiteurs, ce qui confirme que l'efficacité et la performance de (AAL) en tant qu'inhibiteur de la corrosion de l'acier [29].

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} trouvées indiquent l'adsorption spontanée pour les quatre huiles, et également la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [30]. Les valeurs de (ΔG°_{ads}) remarquées sur le tableau IV.9 pour AAL, sont plus négatives que celles d'AJL, SML et PLL pour tous les temps d'immersion utilisés dans les deux milieux acides (HCl 1M et H_2SO_4 1M), montrant que les molécules d'AAL sont fortement adsorbées sur la surface de l'acier au carbone.

De plus, plusieurs chercheurs [23,31,32] ont annoncé que généralement, les valeurs de $-\Delta G_{ads}$, voisines ou inférieures à -20 kJ/mol, sont compatibles avec les interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), tandis que ceux autour de -40 kJ/mol ou plus négatives correspondent à un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption).

Dans notre cas et d'après le tableau IV.9, on peut remarquer que les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption ΔG°_{ads} , pour les quatre inhibiteurs testées sont voisines de -21,11 et de -19,57 (kJ/mol) à 25°C dans les deux milieux acides HCl 1M et H_2SO_4 1M respectivement, ce qui indique que la fixation des molécules chargées d'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone, généralement s'adsorbent par des interactions électrostatiques formant une couche adhérente insoluble et protectrice (un mécanisme de physisorption) [26].

IV.2.2. Etude électrochimiques

IV.2.2.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'acier au carbone en absence et en présence de différentes concentrations des huiles de AAL, AJL, SML et PLL, dans une solution de HCl 1M et H_2SO_4 1M à 25°C sont illustrées aux figures (IV.12 et IV.13) ci-dessous. Le potentiel appliqué varie de façon continue de -700 mV à -200 mV par rapport au potentiel libre. Les tableaux (IV.10 et IV.11) regroupent les valeurs des paramètres électrochimiques obtenues.

L'efficacité inhibitrice est calculée en appliquant la relation IV.9 :

$$EI\% = \frac{I_{corr} - I_{inh}}{I_{corr}} \times 100 \quad \text{IV.9}$$

Où I_{corr} et I_{inh} sont les densités de courant sans et avec inhibiteur respectivement, qui ont été déterminés par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel.

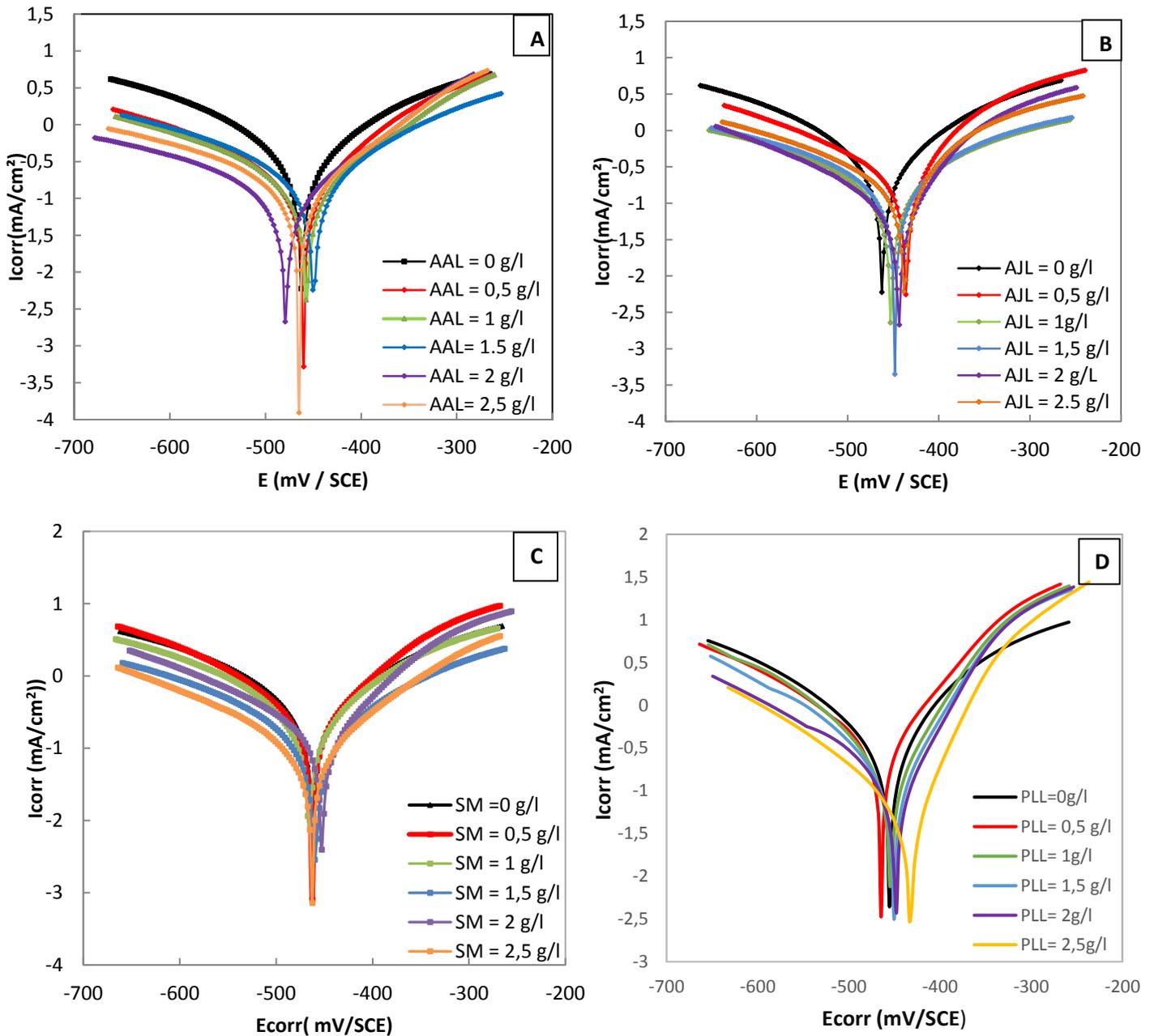


Figure. IV.12 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M obtenues à 25°C à différentes concentrations des inhibiteurs : (A) *Artemisia Absinthium*, (B) *Artemisia Judaica*, (C) *Schinus Molle*, (D) *Pistacia Lentiscus*.

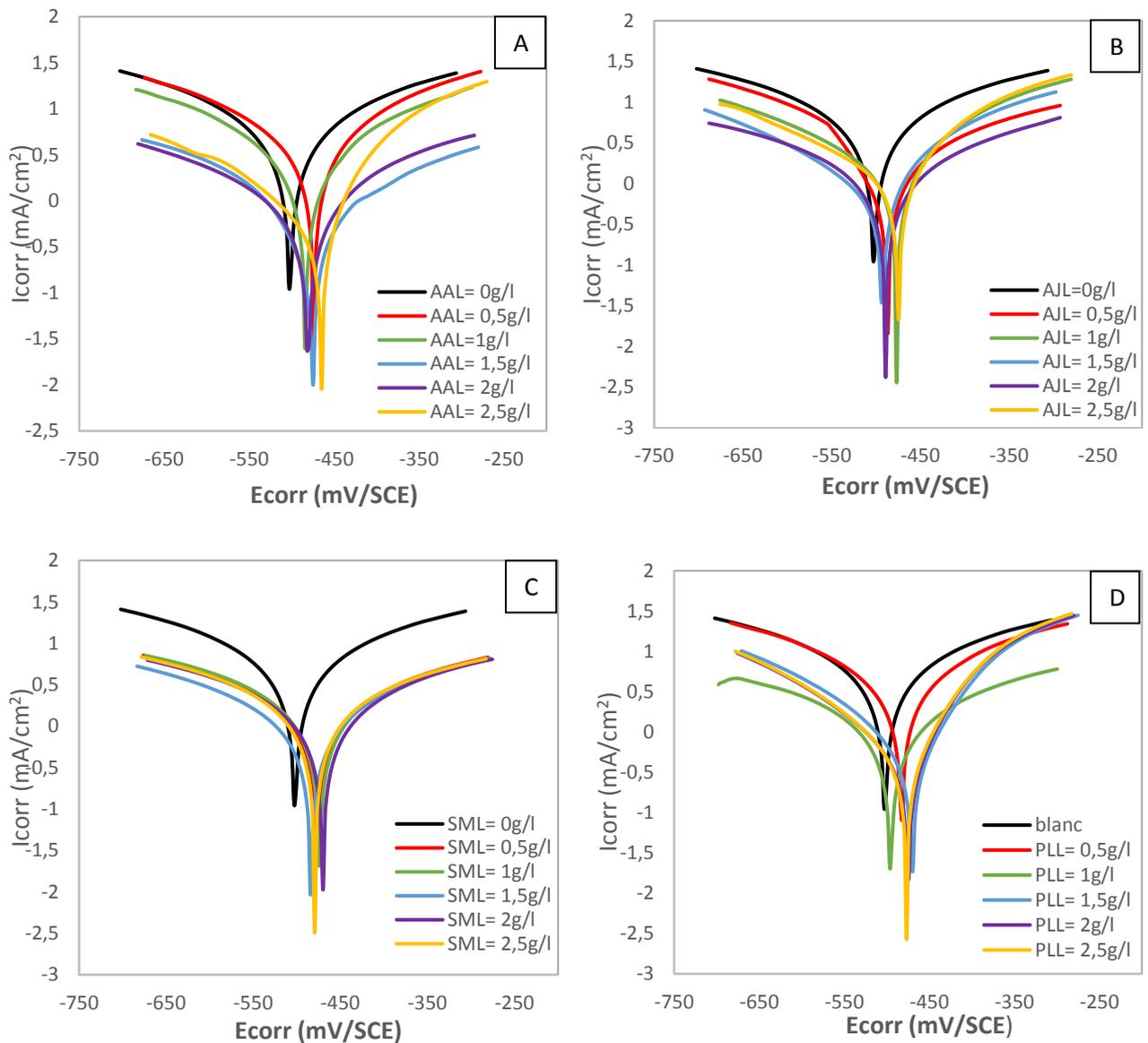


Figure. IV.13 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 1M obtenues à 25°C à différentes concentrations des inhibiteurs : (A) *Artemisia Absinthium L*, (B) *Artemisia Judaica L*, (C) *Schinus molle L*, (D) *Pistacia Lentiscus L*.

Les figures (IV.12 et IV.13) montrent clairement que dans les deux solutions HCl 1 M et H₂SO₄ 1M, la présence des inhibiteurs en question AAL, AJL, SML et PLL, provoque un déplacement de potentiel de corrosion vers le sens positif, induisant le déplacement des courbes anodique et cathodique vers des densités de courant (I_{corr}) plus faibles. En d'autres termes, les réactions cathodiques et anodiques de l'acier au carbone sont retardées par les huiles testées dans les deux solutions acides.

Les courbes de polarisations obtenues, montrent que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout des inhibiteurs.

Dans le domaine cathodique, l'addition des différents inhibiteurs (AAL, AJL, SML et PLL) provoque une diminution du courant partiel cathodique correspondant à la réduction du proton :



En général, la réaction cathodique nécessite deux étapes successives [33].

La première est la réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer) :



La seconde étape pourrait être :

- Soit purement chimique :



- Soit électrochimique :



Dans notre cas et d'après les résultats du tableau IV.10 et IV.11, l'ajout des inhibiteurs testées provoquent une légère modification des valeurs des pentes de Tafel (β_c), Par la suite le mécanisme de la réduction des protons à la surface de l'acier subi une très légère modification [34,35].

Dans le domaine anodique, l'ajout de l'inhibiteur en solution acide (HCl 1M ou H₂SO₄ 1M) induit la diminution du courant anodique, correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction :



Tableau IV.10 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteurs pour la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M à 25°C obtenus par l'extrapolation des courbes de polarisation.

Concentration (g.L ⁻¹)	-E _{corr} (mV/ECS)	I _{corr} (μA cm ⁻²)	β _a (mVdec ⁻¹)	-β _c (mVdec ⁻¹)	E _I (%)
Blanc	462,2	0,8486	254,4	288,5	-
HE AAL					
0,5	460,1	0,2780	145,5	260,3	67,24
1	457,0	0,2532	151,1	281,4	70,16
1,5	449,6	0,2184	167,6	240,5	74,26
2	478,9	0,1754	135,8	341,8	79,33

2,5	465,1	0,1004	105,8	153,2	88,17
HE AJL					
0,5	435,9	0,3057	104,6	229,6	63,97
1	452,4	0,288	274,4	367,4	66,06
1,5	448,3	0,2318	207,3	291,4	72,68
2	444,0	0,1325	97,4	214,5	84,39
2,5	437,8	0,1255	89,7	175,2	85,21
HE SML					
0,5	463,0	0,6533	157,1	229,9	23,01
1	466,0	0,3451	153,1	187,4	59,33
1,5	459,7	0,2927	208,4	279,2	65,51
2	452,3	0,2793	115,7	220,7	67,09
2,5	463,3	0,1380	130,8	205,2	83,74
HE PLL					
0,5	464,4	0,7230	113,6	233,9	14,80
1	454,2	0,3979	91,1	180,5	53,11
1,5	450,8	0,2459	78,6	168,3	71,02
2	448,7	0,1767	70,5	182,3	79,17
2,5	433,2	0,1120	62,8	171,4	86,80

Tableau IV.11: Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteurs pour la corrosion de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 1M à 25°C obtenus par l'extrapolation des courbes de polarisation.

Concentration (g.L⁻¹)	-E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} (μA cm⁻²)	β_a (mVdec⁻¹)	-β_c (mVdec⁻¹)	E_I (%)
Blanc	502,1	6,6556	335,4	332,7	-
HE AAL					
0,5	473,9	5,8914	299,6	351,1	11,48
1	483,9	2,1615	177,9	187,4	67,52
1,5	476,3	1,5099	496,0	412,7	77,31
2	480,7	1,1412	277,9	356,0	82,85
2,5	465,3	0,7895	95,5	238,7	88,13
HE AJL					
0,5	487,1	4,9142	763,3	332,7	26,16
1	476,6	1,3859	125,4	339,7	79,17
1,5	492,9	1,2426	150,7	245,9	81,33
2	488,9	1,2028	252,7	275,6	81,94
2,5	474,6	1,0596	97,5	194,6	84,07
HE SML					
0,5	475,5	2,3409	424,0	412,8	64,82
1	474,0	1,7408	315,0	307,4	73,84
1,5	483,9	1,5302	309,1	369,3	77,00
2	470,2	1,4140	270,7	291,2	78,75
2,5	479,3	2,0791	394,0	384,5	68,76

HE PLL					
0,5	482,6	5,8749	333,6	344,5	11,72
1	495,9	1,4977	312,0	364,2	76,00
1,5	470,4	1,4226	125,8	235,2	78,62
2	475,1	1,0333	105,9	207,2	84,47
2,5	477,0	0,8748	98,6	185,6	86,85

L'examen du deux tableaux (IV.10 et IV.11) révèle que les densités de courant de corrosion (I_{corr}) en absence d'inhibiteur en question AAL, AJL, SML et PLL dans les deux acides sont visiblement plus élevées que les densités de courant obtenues en présence des inhibiteurs, notamment à la concentration optimale, et diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. De manière correspondante, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur atteignant des valeurs maximales d'environ 88,17% et 88,13% à 2,5 g/L de l'AAL respectivement dans HCl et H₂SO₄ 1M. Cet accroissement suggère que les inhibiteurs forment une couche protectrice sur la surface de l'acier bloquant le processus de corrosion, son effet est progressivement élevé avec l'addition de l'inhibiteur [24]. Ceci confirme le caractère inhibiteur de la corrosion des huiles étudiées obtenues précédemment à l'aide des mesures de perte de poids.

L'ajout d'inhibiteur provoque un léger déplacement de potentiel de corrosion (E_{corr}). Dans ces conditions, un inhibiteur est généralement considéré comme un type mixte, lorsque la différence entre le potentiel de corrosion (E_{corr}) en l'absence et en présence des inhibiteurs est inférieure à ± 85 mV [36]. Dans la présente étude, la variation du potentiel pour toutes les huiles étudiées dans les deux milieux corrosifs ne dépasse pas $\pm 36,8$ mV, ce qui indique que les différentes huiles utilisés AAL, AJL, SML et PLL agissent comme de bons inhibiteurs de corrosion à caractère de type mixte et montrent clairement que l'inhibiteur réduit la vitesse de dissolution anodique de l'acier et retarde la réaction d'évolution de l'hydrogène [9]. D'autre part, dans une solution de H₂SO₄ 1M, E_{corr} passe au positif, ce qui indique que les inhibiteurs étudiés peuvent être organisé comme un inhibiteur anodique et que les molécules inhibitrices sont plus adsorbées sur les sites anodiques, ce qui entraîne une inhibition des réactions anodiques.

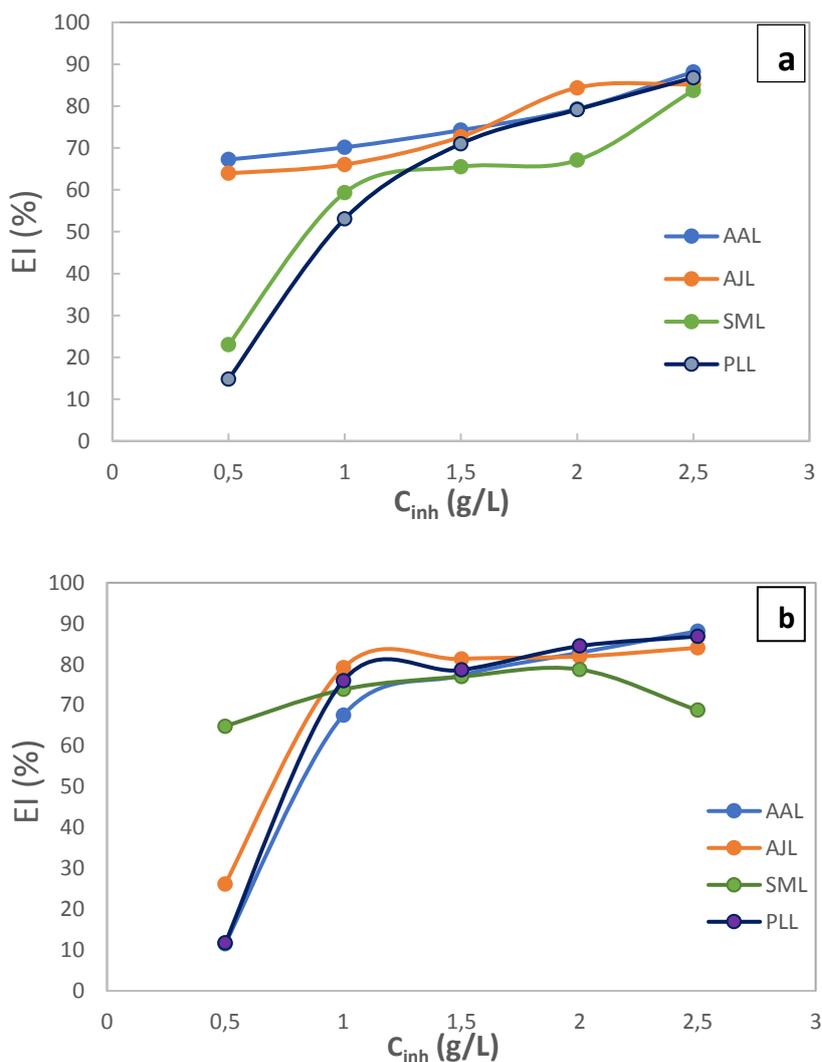


Figure IV.14 : Evolution de l'efficacité inhibitrice, déterminée par extrapolation des droites de Tafel, en fonction de différentes concentrations des HE étudiées à 25°C en milieu : (a) HCl 1M ; (b) H₂SO₄ 1M.

IV.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier au carbone en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M, l'étude des diagrammes spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée à la même température que l'étude gravimétrique et potentiostatique. La technique est efficacement appliquée dans les processus de corrosion pour vérifier la formation et stabilité d'un film protecteur à la surface de l'acier [37].

Les graphiques de Nyquist de l'acier au carbone immergé dans les solutions acides en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs à 25°C après 30 min

d'immersion en milieu acide chlorhydrique 1M et pour la concentration optimale en milieu acide sulfurique 1M sont présentées dans les figures IV.15 et IV.16.

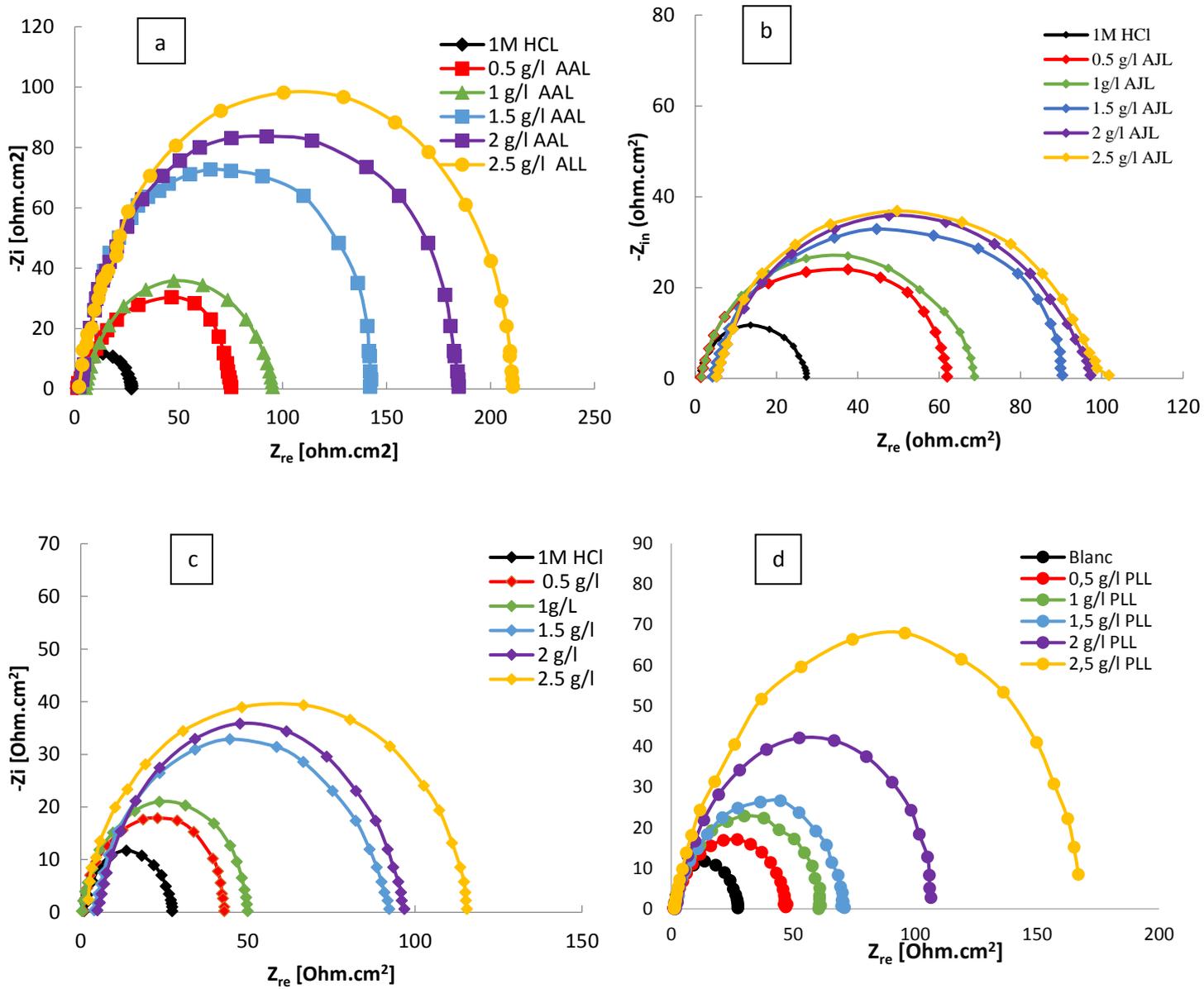


Figure IV.15 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M à 25°C en absence et en présence de différentes concentrations des huiles de : (a) AAL ; (b) AJL ; (c) SML ; (d) PLL après 30 min d'immersion.

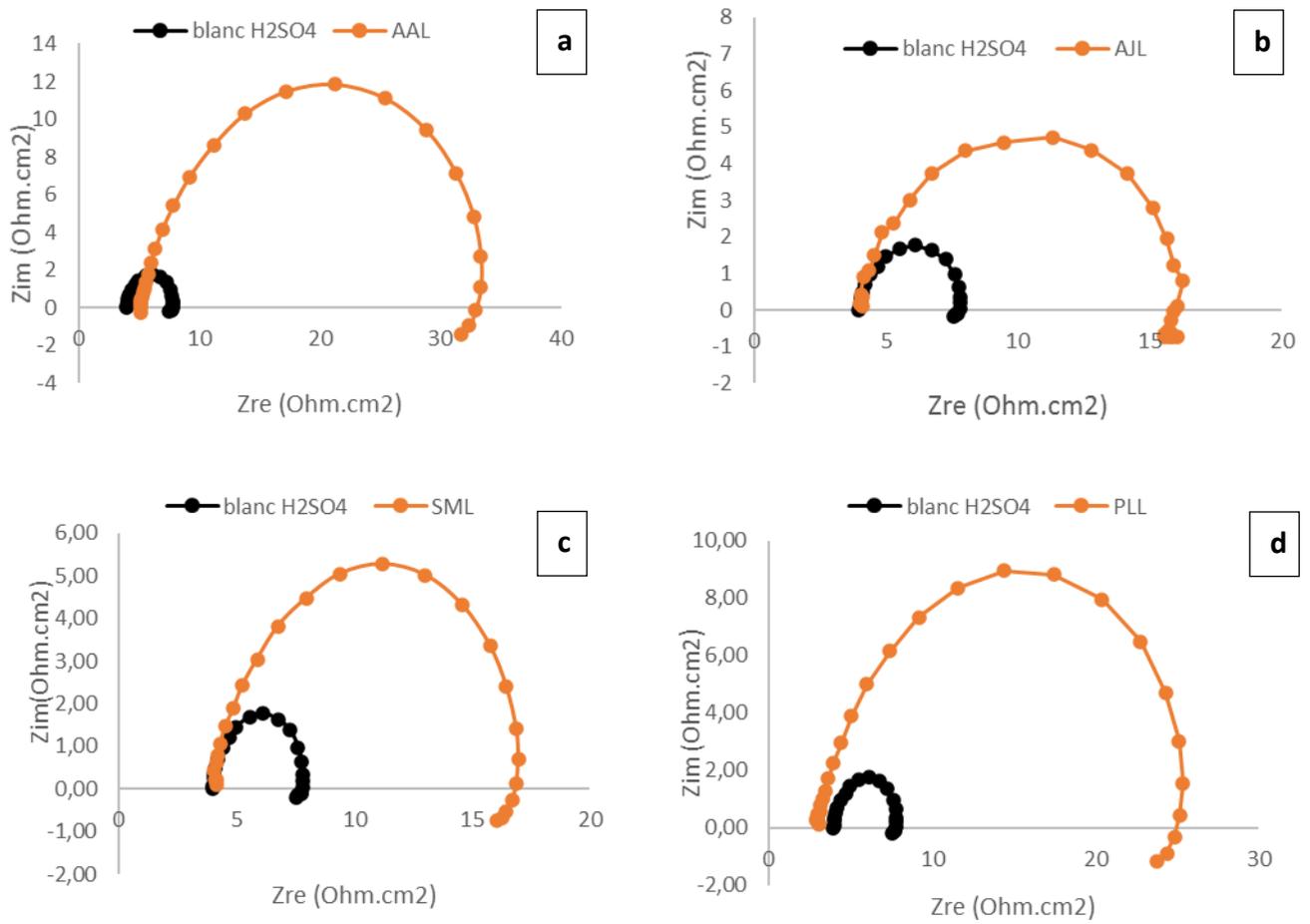


Figure IV.16: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 1M à 25°C en absence et en présence de la concentration optimale des huiles de : (a) AAL ; (b) AJL ; (c) SML ; (d) PLL après 30 min d'immersion.

Dans les deux acides, en ce qui concerne la solution à blanc, la forme est maintenue dans les diverses concentrations testées, indiquant qu'il n'y a presque aucun changement dans le mécanisme de corrosion indépendamment de l'ajout d'inhibiteur. Il est à noter que ces boucles capacitives dans les deux acides ne sont pas des demi-cercles parfaits, le diamètre du demi-cercle augmente avec l'ajout de la concentration des huiles utilisés, Ce qui indique que l'impédance du substrat inhibé augmente avec la concentration en inhibiteur, et conduit à de bonnes performances d'inhibition.

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation suivante [38] :

$$(IE)_{R_{ct}} \% = \frac{R_{ct} (inh) - R_{ct}}{R_{ct} (inh)} \times 100 \quad IV.15$$

Avec : $R_{ct} (inh)$ et R_{ct} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier avec et sans l'addition d'inhibiteur.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de AAL, AJL, SML et PLL pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M et H₂SO₄ 1M obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont rassemblées, respectivement, dans les tableaux IV.12 et IV.13.

Tableau IV.12 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs testés à 25°C.

Compounds	Concentration (g/l)	R _{ct} (Ω.cm ²)	n	C _{dl} (μF/cm ²)	IE _{R_{ct}} (%)
Blanc	0	27.32	0.89	528.85	-
	0.5	75.29	0.85	211.49	63.71
	1	95.27	0.89	167.14	71.32
	1.5	142.06	0.84	112.09	80.76
	2	184.60	0.89	86.26	85.20
	2.5	210.80	0.88	75.53	87.03
AAL	0.5	61.98	0.84	256.91	55.92
	1	68.68	0.91	213.85	60.22
	1.5	90.27	0.85	176.40	70.06
	2	97.23	0.89	173.66	73.95
	2.5	101.72	0.90	156.54	75.11
	AJL	0.5	42.94	0,85	370.83
1		49.99	0,86	318.53	45.28
1.5		92.28	0,89	172.55	70.39
2		96.88	0,89	164.36	71.79
2.5		115.57	0,91	137.78	76.36
SML		0.5	46,67	0,79	321,4
	1	59,21	0,86	210,8	53,85
	1.5	70,12	0,81	226,1	61,03
	2	110,5	0,81	224,7	75,27
	2.5	173,1	0,82	146,4	84,21

Tableau IV.13 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 1M en absence et en présence de la concentration optimale d'inhibiteurs testés à 25°C.

Composés	Rct (Ω.cm ²)	n	L (H.cm ²)	RL (Ω.cm ²)	C _{dl} (μF/cm ²)	IE _{Rct} (%)
<i>Blanc</i>	4,069	0,90	0,851	26,21	567,9	-
<i>ALL</i>	30,94	0,81	6,782	121,8	185,1	86,96
<i>AJL</i>	12,57	0,84	10,56	120,7	333,1	67,62
<i>SML</i>	13,77	0,82	4,748	72,66	380,4	70,45
<i>PLL</i>	25,39	0,77	4,549	106,5	346,7	83,97

L'analyse des résultats des tableaux (IV.12 et IV.13), nous permet de constater que l'addition des différents inhibiteurs augmente les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{ct} de façon prééminente dans les deux milieux corrosifs, et diminue celle de la capacité de la double couche C_{dl} . Le plus grand effet inhibiteur est observé à 2,5 g/l de AAL qui présente une valeur R_{ct} de 210,8 Ω.cm² dans 1M HCl, et 30,94 Ω.cm² dans 1M H₂SO₄ ; tandis que la valeur de C_{dl} est de 75, 53 μF/cm² dans 1M HCl et 185 μF/cm² 1M H₂SO₄.

Selon Li et al [39], L'augmentation des valeurs de R_{ct} en présence des huiles testées, est dû à un remplacement progressif des molécules d'eau à l'interface des électrodes par les molécules des huiles par adsorption, et par conséquent la formation d'une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion et empêche ainsi le processus de corrosion [7]. De plus, la diminution du caractère capacitif de la double couche C_{dl} pourrait être attribuée à l'adsorption des molécules inhibitrices organiques sur la surface métallique et conduit alors à une diminution de la constante diélectrique locale et / ou de l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique [40], ce qui suggère que les molécules des constituants des huiles essentielles AAL, AJL, SML et PLL, fonctionnent par adsorption à l'interface métal/ solution et ce qui a conduit à une augmentation de l'efficacité d'inhibition [41].

Une meilleure protection assurée par l'inhibiteur peut être associée à une diminution de la capacité du métal. L'épaisseur de cette couche de protection (d) est liée à C_{dl} selon l'expression de la capacité présentée dans le modèle d'Helmholtz [42, 43] :

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon^{\circ} \varepsilon S}{d}$$

IV. 16

Où d est l'épaisseur de la couche de protection, ε est la constante diélectrique de la couche de protection et ε° est la permittivité du milieu ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$), et S la surface de l'électrode.

L'efficacité inhibitrice de AAL, AJL, SML et PLL, dans les deux milieux acides, augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, et suit l'ordre : EI (HCl) > EI (H₂SO₄). Elle évolue de la même façon que la résistance de transfert Rct ce qui donne une valeur maximale de 87,03 % et 86,96 % à 2,5 g/L pour AAL en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M respectivement.

Les résultats obtenus par la technique d'impédance électrochimique étaient en bon accord avec ceux obtenus par des courbes de polarisation et des méthodes gravimétriques.

IV.2.3. Analyse de la surface de métal par le MEB

Les observations de la morphologie de la surface des échantillons ont été effectuées par microscopie électronique à balayage pour confirmer d'une manière décisive le pouvoir inhibiteur par formation d'un film protecteur sur l'acier au carbone après immersion dans les solutions HCl 1M et H₂SO₄ 1M non inhibées et inhibées.

Les figures IV.17 et IV.18 représentent des images MEB de surfaces d'acier au carbone qui ont été attaquées par HCl 1M et H₂SO₄ 1M respectivement, après 24 heures d'immersion et celles d'échantillons traités en présence de la concentration optimale de chaque inhibiteur (AAL, AJL, SML et PLL).

Selon les images obtenues sur les figures (IV.17a et IV.18a), nous remarquons que les surfaces d'acier après immersion dans des solutions non inhibées de HCl 1M et de H₂SO₄ 1 M présentent une attaque agressive du milieu corrosif sur la surface de l'acier. De plus, la couche de surface est plutôt rugueuse. En revanche, en présence de la concentration optimale de différents inhibiteurs étudiés dans les deux milieux HCl 1M et H₂SO₄ 1M (figure IV.17b, c, d, e et la figure IV.18b, c, d, e) la surface de l'acier devient plus lisse, où l'attaque étant beaucoup moins agressive par rapport à ceux sans inhibiteur avec quelques petites entailles. Ceci indique la formation d'une couche protectrice par les composants de AAL, AJL, SML et PLL sur la surface de l'acier [28], qui est responsable de l'inhibition de la corrosion [44].

En conséquence, on pourrait conclure que le film d'adsorption peut inhiber efficacement la corrosion de l'acier, car il réduit le contact entre la surface de l'acier et le

milieu agressif. Ce résultat confirme ceux obtenus précédemment lors de l'étude gravimétrique et électrochimiques.

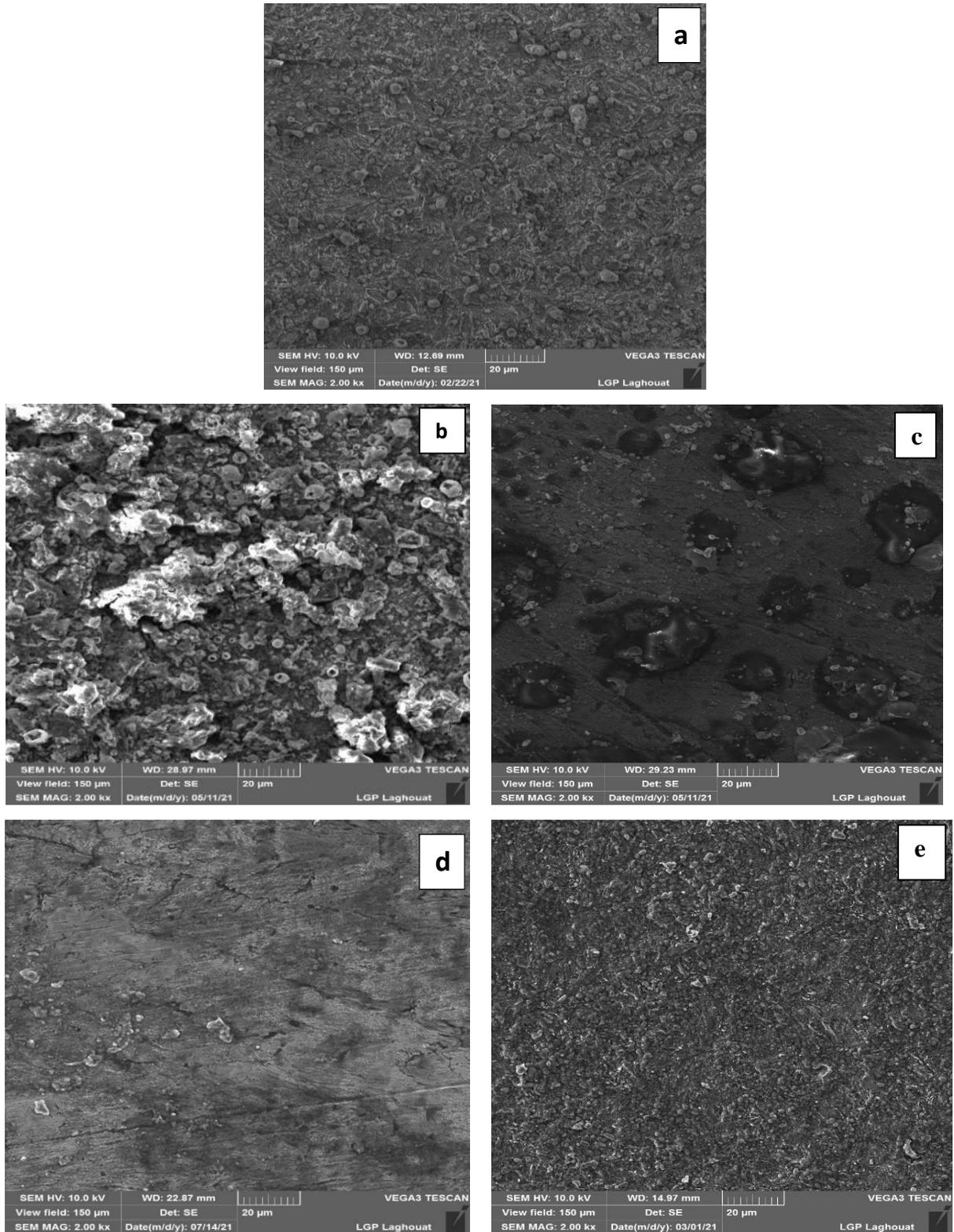


Figure IV.17 : Clichés du MEB de la surface de l'acier au carbone : (a) 1M HCl seul, en présence de 2,5 g/L à 25°C de : (b) AAL, (c) AJL (d) SML, (e) PLL.

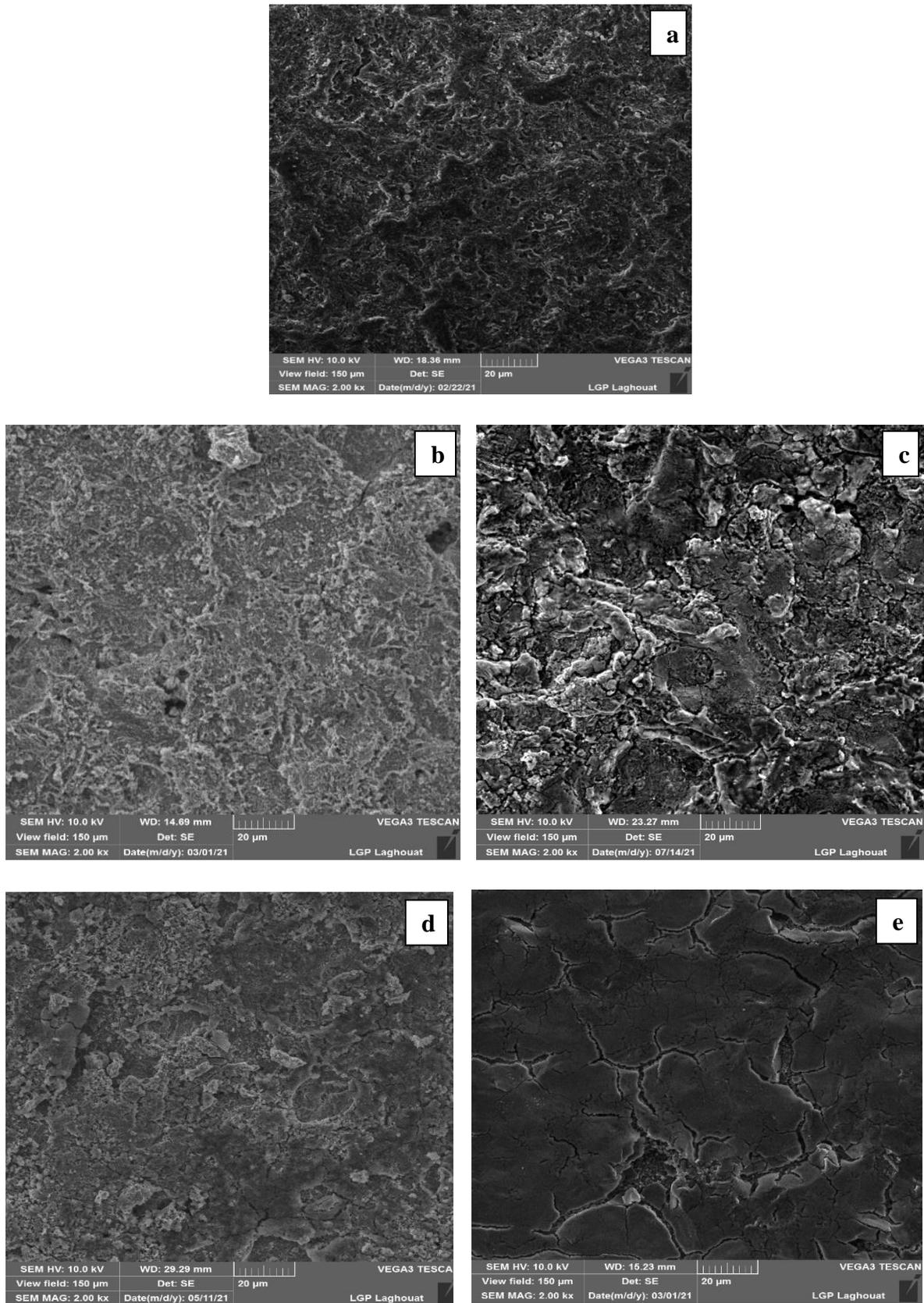


Figure IV.18 : Clichés du MEB de la surface de l'acier au carbone : (a) 1M H_2SO_4 seul, en présence de 2,5 g/L à 25 °C de : (b) AAL, (c) AJL (d) SML, (e) PLL.

IV.3. Etude comparative de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide HCl 1M et H₂SO₄ 1M

Parmi les paramètres des mesures susceptibles d'influencer considérablement les propriétés inhibitrices d'un composé organique, on trouve la nature de l'acide.

Le but de cette partie est de comparer le pouvoir inhibiteur de quatre huiles de plantes dans deux milieux acides différents (HCl 1M et H₂SO₄ 1M) sur l'acier au carbone.

Les résultats obtenus de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans deux milieux acides (1M HCl et 1M H₂SO₄), en présence de différentes huiles de l'*Artemisia Absinthium L*, *Artemisia Judaica L*, *Schinus Molle L* et *Pistacia lentiscus L* sont comme suit :

- L'efficacité inhibitrice calculée par la méthode gravimétrique augmente en fonction de la concentration de l'inhibiteur (HE), les efficacités maximales obtenues avec une concentration optimale 2,5 g/L pour chaque inhibiteur sont de 87,10%, 83,91%, 68,94% et 85,98% en HCl 1M et de 84,26%, 80,14%, 66,94% et 82,48% en H₂SO₄ 1M pour AAL, AJL, SML et PLL respectivement.
- Le temps d'immersion diminue légèrement l'efficacité inhibitrice, après 24h d'immersion les efficacités inhibitrices maximales obtenues, sont de 90,31%, 83,57%, 70,64% et 87,05% en HCl 1M et de 84,38%, 80,49%, 68,19% et 83,24% en H₂SO₄ 1M pour AAL, AJL, SML et PLL respectivement.
- La température du milieu diminue aussi l'efficacité d'inhibition des huiles étudiées dans les deux milieux (HCl 1M, H₂SO₄ 1M).
- Les valeurs du E_a et ΔH_{ads} augmentent avec la présence de différentes huiles testées. Elles plus remarquables à une concentration optimale (2,5 g/l) de chaque huile testée, suggérant une augmentation du taux de recouvrement assuré par de molécules de l'huile adsorbée sur la surface métallique [45].
- La comparaison des valeurs de ΔG_{ads} trouvées en milieu chlorhydrique avec celles obtenues en milieu sulfurique montre la performance de l'huile étudiée en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique. L'adsorption de différents inhibiteurs suit le model de Langmuir, montrant la spontanéité du processus d'adsorption. En effet, les inhibiteurs AAL, AJL, SML et PLL ont induit à un phénomène de physisorption sur la surface du métal et que le AAL est généralement plus efficace en deux milieux que les autres inhibiteurs.

D'après ces résultats, Les inhibiteurs étudiés sont plus efficaces en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique, cela est dû probablement au fait que les ions SO_4^{2-} s'adsorbent plus que les ions Cl^- sur la surface métallique, laissant moins de sites actifs aux molécules organiques. D'autre part, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. La réaction de réduction des ions H^+ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure et l'ajout de l'inhibiteur influe très peu sur le mécanisme de réduction des protons. Ils n'ont pas d'effet quand le potentiel devient supérieur au potentiel de désorption [46].

- L'efficacité inhibitrice de ces quatre inhibiteurs, dans les deux milieux corrosifs différents, calculée par les densités de courant est évoluée de la même façon que la perte du poids atteignant la valeur de 88,17 % et 88,13% dans le cas de AAL à 2,5 g/l en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 1M respectivement. Ces valeurs sont du même ordre que celles déterminées par la méthode gravimétrique.
- Les inhibiteurs étudiés sont performants en milieu HCl 1M qu'en milieu H₂SO₄ 1M en raison des différences d'action électrochimique des espèces corrosives [47]. L'huile essentielle d'AAL est considérée comme étant le meilleur inhibiteur que les autres huiles étudiées dans les deux milieux corrosifs pour une concentration de 2,5 g/L, suivi de l'huile végétale de la plante *Pistacia Lentiscus L (PLL)*.
- Le changement des valeurs β_a et β_c comme illustré sur les deux tableaux (IV.10 et IV.11) indique que l'adsorption des huiles étudiées modifie le mécanisme de dissolution anodique ainsi que le dégagement d'hydrogène cathodique. D'après les figures IV.12 et IV.13, il est clair qu'à la fois les réactions cathodiques et anodiques sont inhibées et l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans les deux milieux acides [42]. Dans la solution de HCl 1M, il est clair qu'il n'y avait pas de tendance définie dans le changement des valeurs E_{corr} , en présence de divers inhibiteurs [42], ce qui indique que ces inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs de type mixte. D'autre part, dans la solution de H₂SO₄ 1M, la présence de différents inhibiteurs, fait déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques, diminue les densités de courant des branches anodiques et cathodiques. Ce dernier se comporte comme un inhibiteur mixte, puisqu'il agit sur les deux branches anodique et cathodique, avec une prédominance anodique. Cela est confirmé par la variation du potentiel qui ne dépasse pas 50 mV entre le potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur et celui en absence de l'inhibiteur.

- L'efficacité inhibitrice de ces quatre inhibiteurs, dans les deux milieux corrosifs, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charges R_{ct} et atteint la valeur de 87,03% et 86,96% dans le cas de AAL en milieu HCl 1 M et 1M H₂SO₄ respectivement. Ces valeurs sont du même ordre que celles déterminées par les courbes de polarisation.
- Les résultats obtenus présentent de bonnes performances d'inhibition de l'acier au carbone par les huiles essentielles de AAL, AJL, SML et PLL dans les deux solutions acides, et qu'il sont plus efficace pour inhiber la corrosion de l'acier dans 1M HCl qu'en 1M H₂SO₄, cela est dû probablement au pouvoir élevé d'adsorption des ions Cl⁻ par rapport aux ions sulfates SO₄²⁻, et par conséquent une grande influence électrostatique sur l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal, Ceci explique la plus forte efficacité inhibitrice, des huiles testées, de la corrosion de l'acier en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H₂SO₄ [48].
- L'étude de la morphologie de la surface de l'acier par la microscopie électronique à balayage (MEB), montre l'existence d'un film adsorbé protégeant la surface de l'acier face aux agressions de la solution corrosive. En conséquence, on pourrait conclure que le film d'adsorption peut inhiber efficacement la corrosion de l'acier et confirme les résultats obtenus par les méthodes habituelles.

IV.3.1. Etude comparative de l'influence de la concentration en différents inhibiteurs des trois méthodes d'analyse

L'évolution des efficacités inhibitrices calculées dans les mêmes conditions par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration optimale des quatre inhibiteurs AAL, AJL, SML et PLL dans HCl 1M et dans H₂SO₄ 1M est illustrée par les figures IV.19 et IV.20.

D'après l'histogramme présenté sur les figures IV.19 et IV.20, tous les inhibiteurs possèdent de bonnes propriétés inhibitrices, notamment l'huile essentielle d'*Artemisia absinthium* (AAL) qui est la meilleure dans les deux acides par rapport aux autres huiles testées. Nous pouvons donc classer les inhibiteurs dans l'ordre croissant de leurs efficacités inhibitrices dans les deux acides comme suit : **AAL > PLL > AJL > SML**.

La comparaison des valeurs de l'efficacité inhibitrice EI (%) montre une très grande concordance entre les valeurs déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures électrochimiques, ce qui confirme la complémentarité de ces trois méthodes.

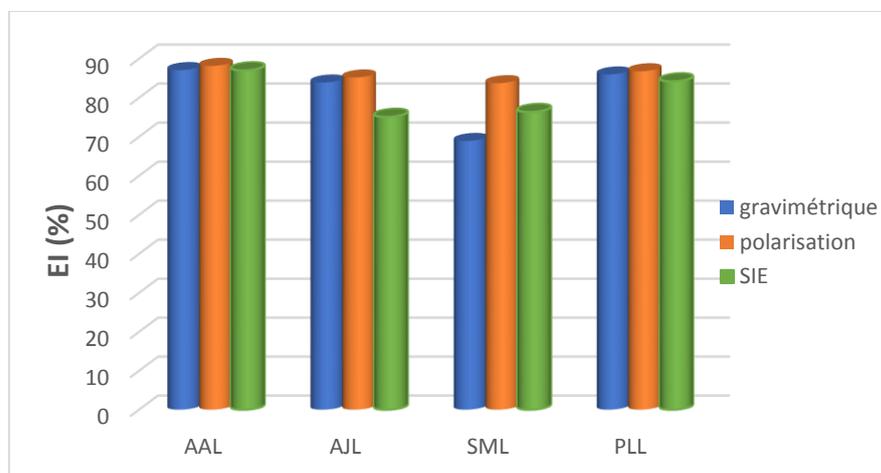


Figure IV.19: Histogramme de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir des trois méthodes d'étude pour les différents inhibiteurs étudiés dans HCl 1M à 2,5 g/l.

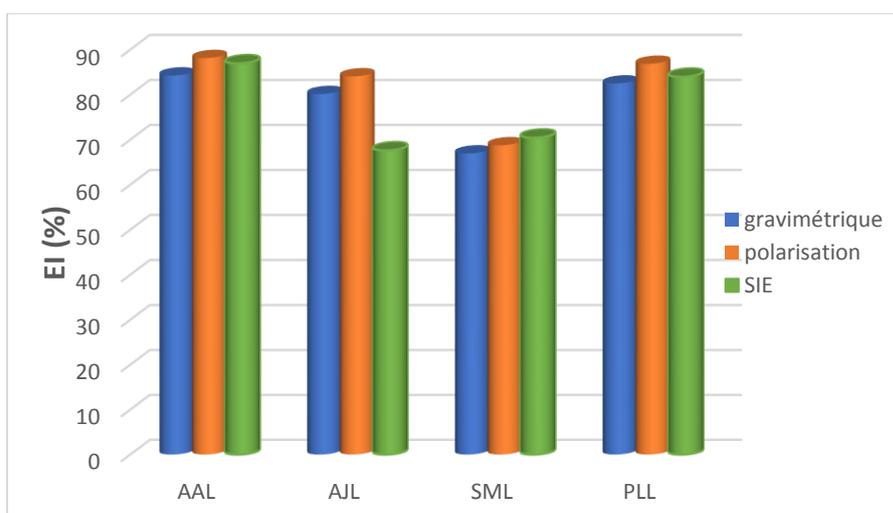


Figure IV.20: Histogramme de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir des trois méthodes d'étude pour les différents inhibiteurs étudiés dans H₂SO₄ 1M à 2,5 g/l.

A titre d'exemple et de comparaison, le tableau IV.14 représente le pourcentage d'inhibition pour certains extraits des mêmes plantes que nous avons utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion utilisés dans deux milieux acides HCl 1M et H₂SO₄ 1M pour une concentration optimale. Ces données comparées à nos résultats (tableaux IV.1, IV.2, IV.10-IV.13) suggèrent que les huiles essentielles d'*Artemisia Absinthium*L, *Artemisia Judaica* L, et

les huiles végétales de *Schinus Molle L* et *Pistacia Lentiscus L* sont des inhibiteurs de corrosion efficaces.

Tableau IV.14 : Pourcentage d'inhibition de différents extraits de plantes à une concentration optimale.

<i>Extrait de plante</i>	<i>Concentration optimale</i>	<i>Acier</i>	<i>Milieu</i>	<i>Température</i>	<i>Méthode utilisée pour calculer l'EI (%)</i>	<i>EI (%)</i>	<i>Réf</i>
<i>Extrait d'Artemisia Judaica L</i>	300 ppm	Acier au carbone	1M HCl	25°C	<i>Polarisation SIE</i>	86,7	[49]
			0,5M H ₂ SO ₄			90,0 91,0	[50]
<i>Résine d'écorce de Schinus Molle L</i>	2 g/L	API 5L X70 pipeline steel	0.5M HCl	30°C	<i>Polarisation SIE</i>	91,0 94,0	[51]
	1 g/L		0,5M H ₂ SO ₄	20°C		62,0 63,0	[34]
<i>Huile essentielle de Pistacia Lentiscus L</i>	2 g/L	Acier doux	0,5 M H ₂ SO ₄	35°C	<i>Perte de poids</i>	81,2 79,7	[52]
<i>Extrait aqueux de Pistacia Lentiscus L</i>				30°C		<i>Polarisation SIE</i>	

Par conséquent, la comparaison des performances du pouvoir inhibitrice la corrosion de l'acier au carbone dans HCl et celui dans H₂SO₄, confirment, que les huiles des plantes étudiées sont capables de servir d'inhibiteurs efficaces de corrosion.

IV.3.2. Mécanisme d'inhibition de la corrosion

L'adsorption est la première étape du mécanisme d'action de l'inhibiteur sur la surface métallique en milieu acide [42]. Le processus d'adsorption est influencé par plusieurs facteurs, y compris la nature, la charge de la surface du métal, et la composition chimique de l'inhibiteur utilisé [53]. Les huiles essentielles sont utilisées comme inhibiteurs anticorrosion. En conséquence, Leurs effets inhibiteurs contre la corrosion pourraient être attribués à l'adsorption de ses composants sur la surface de l'acier. Ces composés contiennent des atomes d'oxygène dans les groupes fonctionnels (C=O, O-H, C-O), souvent avec des cycles aromatiques, qui contiennent des électrons π des doubles liaisons dans leur structure, ce qui répond à la considération générale des inhibiteurs de corrosion typiques [7,54]. Il est à noter que les huiles des différentes plantes utilisées dans cette étude, *Artemisia Absinthium L*,

Artemisia Judaica L, *Schinus Molle L* et *Pistacia Lentiscus L* contiennent plusieurs constituants dont les structures de ses principaux ont été indiquées sur les figures (II.13, II.14 et II.16 du chapitre II). D'autre part, La haute performance de l'huile essentielle d'*Artemisia Absinthium L* est attribuable au fait que plus de 70% de la composition de cette huile est constituée de deux produits : le α -Thujone (44,27%) et le Camphor (33,13%). Cependant, avec ces composés principaux, d'autres composants mineurs pourraient également être impliqués dans un certain type d'effet de synergisme. Pour l'adsorption de ces molécules à l'interface métal/solution, généralement deux modes sont considérés :

Dans le premier mode, les composants AAL, AJL, SML et PLL peuvent être adsorbés directement sur la surface de l'acier, en raison des interactions donneur-accepteur entre les électrons π dans des doubles liaisons conjuguées du cycle aromatique et les orbitales d vacantes du fer de surface, qui augmentent l'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique. Soit dans le second mode, par l'interaction des molécules protonées avec le chlorure déjà adsorbé ou ions sulfate [55].

Dans des milieux acides, Les principaux composés d'AAL, AJL, SML et PLL peuvent être protonés.



Avec : *Inh* : Inhibiteur

La surface de l'acier au carbone se charge positivement dans les environnements acides (1M HCl et 1M H₂SO₄). Les anions acides de Cl⁻ et SO₄⁻² pourraient d'abord être adsorbés ; et amener des charges négatives en excès près de l'interface et favoriser une plus grande adsorption des cations [56]. Ensuite, les molécules protonées sont directement adsorbées par des interactions électrostatiques, en raison des doublets électroniques non liants de l'atome d'oxygène à la surface de l'acier chargée négativement [57]. En d'autres termes, il pourrait y avoir une synergie entre les anions (Cl⁻, SO₄⁻²) adsorbés et les composants d'AAL, AJL, SML et PLL protonées. [57,58].

La capacité inhibitrice de différentes huiles étudiées dans le HCl est meilleure à celle du H₂SO₄, ce qui implique que l'adsorption de l'inhibiteur peut être influencée par la nature des anions en solutions acides [55]. Il est bien connu que les ions Cl⁻ ont une plus forte tendance à s'adsorber que les ions SO₄⁻², et l'influence électrostatique sur l'adsorption de

l'inhibiteur peut-être la raison d'un effet protecteur accru dans une solution contenant des halogénures [16,56]. Et donc, l'adsorption de différentes huiles essentielles sur la surface de l'acier dans une solution de HCl est plus forte que celle dans une solution de H₂SO₄, ce qui conduit à des performances d'inhibition plus élevées dans HCl que dans H₂SO₄.

En conséquence, l'huile d'*Artemisia Absinthium L*, *Artemisia Judaica L*, *Schinus Molle L* et *Pistacia Lentiscus L* pourrait s'adsorber sur la surface de l'acier pour former un film dense et plus protecteur bloquant les sites tensioactifs et ainsi, réduire la vitesse de corrosion [53].

IV.3.3. Conclusion

Au terme des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être annoncées :

- Les résultats des mesures gravimétriques et électrochimiques ont prouvé que les différents inhibiteurs étudiés sont de bons inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone, dont l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'huile.
- Les huiles testées sont plus efficaces en milieu HCl 1M que H₂SO₄ 1M.
- L'évaluation du pouvoir inhibiteur des huiles testées a révélé que l'huile essentielle d'*Artemisia absinthium L* (AAL) est l'inhibiteur le plus efficace vis-à-vis la corrosion de l'acier dans les deux acides 1M HCl et 1M H₂SO₄.
- Les paramètres thermodynamique ont montré que l'adsorption des inhibiteurs se fait selon un mécanisme de physisorption.
- L'adsorption des quatre huiles testées (AAL, AJL, SML et PLL) sur la surface métallique (XC38) obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- Les résultats déterminés par les différentes techniques sont en bon accord.
- Les observations de la surface métallique par MEB permettent d'attribuer la protection de l'acier à la formation d'un dépôt adhérent qui limite la dissolution de l'acier dans des milieux agressifs.

Références bibliographiques

- [1] Bensouda Z. ; Extraction, caractérisation et potentiel inhibiteur des huiles essentielles contre la corrosion d'aciers doux dans une solution chlorhydrique molaire. Thèse de Doctorat en Chimie-physique Appliquée. Université de Fès, (2017).
- [2] Kouache A. ; Ammonium quaternaire du platfomt : synthèse et application a l'inhibition de la corrosion acide d'acier. Thèse de magistère, Université de Blida, (2011).
- [3] Bensouda Z., El Assiri E.H., Sfaira M., EbnTouhami M., Farah A., Hammouti B. ; Extraction, Characterization and Anticorrosion Potential of an Essential Oilfrom Orange Zest as Eco-friendly Inhibitor for Mild Steel in Acidic Solution. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 5 : 84(2019).
- [4] Salghi R, Anejjar A., Benali O., Al-Deyab S. S., Zarrouk A., Jama C., Hammouti B. Inhibition Effect of *Thymelaeahirsuta*Extracttowards Steel Corrosion in HCl Solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 9 : 5315 – 5327(2014).
- [5] Boudjellal F., Ouici H.B., Guendouzi A., Benali O., Sehmi A. ; Experimental and theoreticalapproach to the corrosion inhibition of mildsteel in acid medium by a newly synthesized pyrazole carbothioamide heterocycle. *Journal of Molecular Structure*. 1199 (2020).
- [6] Manssouri M.; El-Ouadi Y.; Znini M.; Costa J.; Bouyanzer A.; Desjobert J.M.; Majidi L. ; Adsorption proprieties and inhibition of mildsteel corrosion in HCl solution by the essential oilfrom fruit of Moroccan Ammodaucusl eucotrichus. *Journal of Materials and Environmental Science*. 6 : 631–646(2015).
- [7] Gualdrón A. F., Becerra E. N., Peña D. Y., Gutiérrez J. C., and Becerra H.Q. Inhibitory effect of *Eucalyptus* and *Lippia Alba* essential oils on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Journal of Materials and Environmental Science*. 4 : 143-158(2013).
- [8] Chetouani, A., Hammouti, B., Benkaddour, M. ; Corrosion inhibition of iron in hydrochloricacid solution by jojoba oil. *Pigment and Resin Technology*. 33(1) : 26-31(2004).
- [9] Faustin M. ; Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermumlaeve*. Cayenne : Université des Antilles et de la Guyane, (2013).
- [10] El ouadi Y., Bouyanzer A., Majidi L., Paolini J., Desjobert J. M., Costa J., Chetouani A., and Hammouti B. ; *Salvia officinalis* essential oil and the extract as green corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 6 : 1401(2014).
- [11] Mobin M., Rizvi M., Lukman Olasunkanmi O., and Ebenso E. E. ; Biopolymer from Tragacanth Gum as a Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in 1 M HCl Solution. *ACS Omega*. 2, 3997 (2017).
- [12] Chebli H., Batah A., Asdadi A., Zaafrani M., IdrissiHassani L., Bounimi S., Chebli B., Salghi R. ; Corrosion Inhibition of Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium by *Thymus leptobotrys* Essential Oils, Appl. *Journal of Environmental Engineering and Science*. 3 : 131–143(2017).
- [13] El Hattabi L., EL Moudane M., Harhar H., Bellaouchou A., Ghanimi A., Guenbour A., Costa J., Desjobert J. M. and Tabyaoui M. ; Evaluation of Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 1M HCl medium by essential oil of seed*Carum Carvi*. *Journal of Materials and Environmental Science*. 7(9) : 3162-3178(2016).
- [14] Bammou L., Chebli B., Salghi R., Bazzi L., Hammouti B., Mihit M. and Idrissi H. ; Thermodynamic properties of *Thymus satureioides* essential oils as corrosion inhibitor of tinfoil in 0.5 M HCl: chemical characterization and electrochemical study, *Green Chemistry Letters and Reviews*. 3(3) : 173-178(2010).

- [15] Martinez S., Stern I. ; Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the lowcarbonsteel/mimosa tannin/sulfuricacid system. *Applied Surface Science*. 199 : 83-89(2002).
- [16] Deng Sand Li X. Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions. *Corrosion Science*. 55 : 407–415(2012).
- [17] Herrag L., Hammouti B., Elkadiri S., Aouniti A., Jama C., Vezin H., Bentiss F. ; Adsorption properties and inhibition of mildsteel corrosion in hydrochloric solution by somenewlysynthesized diamine derivatives:Experimental and theoretical investigations, *Corrosion Science*. 52 : 3042–3051(2010).
- [18] Aouine Y., Sfaira M., EbnTouhami M., Alami A., Hammouti B., Elbakri M., El Hallaoui A., Tourir R. ; Temperature and time investigations on the adsorption behavior of isoindoline, tetrazole and isoindoline-tetrazole on corrosion of mildsteel in acidic medium, *International Journal of Electrochemical Science*. 7 : 5400–5419(2012).
- [19] Bensouda Z., Driouch M., Emran K.M., Sfaira M., Farah A., EbnTouhami M. and Hammouti B. ; Insights into a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl through confrontation of five methods and eight adsorption isotherms. *Asian journal of chemistry*. (2018).
- [20] Nahlé A., ElOuadi Y., Bouyanzer A., Majidi L., Paolini J., Desjobert J. M., Costa J., Chahboun N., Zarrouk A. and Hammouti B. ; Evaluation of *Melissa Officinalis* Extract and Oil as Eco-friendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Chloride Solutions. *Oriental Journal of Chemistry*. 32(4) : 1909-1921(2016).
- [21] Elbouchtaoui M.C., Anejjar A., Salghi R., Chebli B., Idrissi Hassani L. M., Hmamouchi M. and Hammouti B. ; Inhibition of Steel Corrosion in 1 M HCl by the Essential Oil of *Thymus Pallidus*. *Der Pharma Chemica*, 6(4) : 406-414(2014).
- [22] Li X., Deng S., Fu H., and Li T., Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolledsteelin 1.0M HCl. *Electrochimica Acta*. 54, 4089 (2009).
- [23] Boumhara K. Tabyaoui M. Jama C. and Bentiss F. ; *Artemisia Mesatlantica*essential oil as green inhibitor for carbonsteel corrosion in 1 M HCl solution : Electrochemical and XPS investigations. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. (2015).
- [24] Dob K. ; Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux. Thèse de doctorat en Génie Mécanique. Université de Skikda, (2018).
- [25] Oulabbas A. ; Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. Thèse de Doctorat en Sciences. Université d'Annaba ; (2019).
- [26] Idouhli R., Oukhrib A., Koumya Y., Abouelfida A., Benyaich A. and Benharref A. ; Inhibitory effect of Atlas cedar essential oil on the corrosion of steelin 1 m HCl. *Corrosion Reviews*, (2018).
- [27] Boulkroune M. ; Inhibition de la corrosion du Zinc en milieu acide. Thèse doctorat, Université de Constantine, (2014).
- [28] Derfouf H., Harek Y., Larabi L., Basirun W. J. and Ladan M. ; Corrosion inhibition activity of carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid medium using *Hammada scoparia* extract: gravimetric and electrochemical study, *Journal of Adhesion Science and Technology*, (2019).
- [29] Benali O., Larabi L., Traisnel M., Gengembre L., Harek Y. ; Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbonsteelin 1 M HClO₄, *Applied surface science*. 253 : 6130-6139(2007).
- [30] Olivares O., Likhanova N. V., Gomez B., Navarrete J., Llanos-Serrano M.E., Arce E., Hallen J. M. ; Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment. *Applied surface science*. 252 : 2894-2909(2006).
- [31] Bilgic S. and Sahin M. ; The corrosion inhibition of austeniticchromium–nickel steel in H₂SO₄ by 2-butyn-1-ol, *Materials Chemistry and Physics*. 70 : 290–295(2001).

- [32] Selles C. Valorisation d'une plante médicinale à activité antidiabétique de la région de Tlemcen : *Anacycluspyrethrum* L. Application de l'extrait aqueux à l'inhibition de corrosion d'un acier doux dans H_2SO_4 0.5M. Thèse de Doctorat en sciences physiques; Université de Tlemcen, (2012).
- [33] Benyaich, A., Roche, M., Pagetti, J., Troquet, M. ; Inhibition de la corrosion du fer Armco par le bromure de triphényl benzyl phosphonium en milieu acide phosphorique. *Matériaux and techniques*. 76(11-12) : 35-38(1988).
- [34] Djellab M. ; Bentrah H. ; Chala A. ; Taoui H. ; Kherief S., and Bouamra B. Synergistic effect of iodide ions and bark resin of *Schinus molle* for the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel in H_2SO_4 . *Materials and Corrosion*. 1 (2020).
- [35] Znini M., Paolini J., Majidi L., Desjobert J.-M., Costa J., Lahhit N. and Bouyanzer A. ; Evaluation of the inhibitive effect of essential oil of *Lavandulamultifida* L., on the corrosion behavior of C38 steel in 0.5 M H_2SO_4 medium. *Research on Chemical Intermediates*. 38:669–683(2012).
- [36] Tan B., Zhang S., Qiang Y., Wenpo L., Hao L., Feng L., Guo L., Chunliu X., Shijin C. and Guangyi Z. ; Experimental and theoretical studies on the inhibition properties of threediphenyldisulfide derivatives on copper corrosion in acid medium., *Journal of Molecular Liquids*. 298 : 111975(2020).
- [37] Fouda A.S., El-Abbasy H.M. and El-Sherbini A.A. ; Inhibitive effect of *Artemisia Judaica* Herb extract on the corrosion of carbon steel in hydrochloric acid solutions. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 7(2) : 213–235(2018).
- [38] El Bribri A., Tabyaoui M., Tabyaou B., El Attari H., and Bentiss F. ; The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution. *Materials Chemistry and Physics*. 141 : 240 (2013).
- [39] Li P., Lin J.Y., Tan K.L., Lee J.Y., Electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopic studies of the inhibition of mild steel corrosion in acids by cyclohexylamine, *Electrochimica Acta*. 42 : 605-615(1997).
- [40] Taoufik F., Anejjar A., Asdadi A., Salghi R., Chebli B., EL Hadek M., and Idrissi Hassani L. M. Synergic effect between *Argania spinosa* cosmetic oil and *Thymus satureioides* essential oil for the protection of the carbon steel against the corrosion in sulfuric acid medium. *Journal of Materials and Environmental Science*. 8 : 582(2017).
- [41] Popova A. and Christov M. ; Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds, *Corrosion Science*. 48 : 3208–3221(2006).
- [42] Quraishi M.A., Singh A., Singh V. K., Yadav D. K. and Singh A. K. ; Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. *Materials Chemistry and Physics*. 122 : 114–122(2010).
- [43] Boukhedena W., Fiala A. and Daghboudj S. ; Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M par un composé organique contenant des groupements acide carboxylique, amine et de l'hydroxyphényle. CNMI, UMAB, (2014).
- [44] Bensouda Z., Drioucha M., Belakhmima R.A., Sfaira M., EbnTouhami M. and Farah A. ; Thymus Sahraouian Essential Oil as Corrosion Eco-friendly Inhibitor for Mild Steel in a Molar Hydrochloric Acid Solution. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 36(5) : 339-364(2018).
- [45] Khadraoui A., Khelifa A. Ethanolic extract of *Rutachalepensis* as an eco-friendly inhibitor of acid corrosion of steel. *Research Chemical Intermediates*, 39 : 937-3948(2013).
- [46] Bentiss F. ; Synthèse et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide. Thèse de Doctorat, Université de Lille, (1999).

- [47] Tolulope Loto R. and KemeOroro S. Electrochemical studies of the synergistic combination effect of thymus mastichina and illicium verum essential oil extracts on the corrosion inhibition of low carbon steel in dilute acid solution. *Open English*. 11 :1–13(2021).
- [48] Bentiss F. ; hétérocycles pentaatomiques : synthèse organique, étude des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes, thèse de HDR, Université des sciences et Technologies de Lille, (2006).
- [49] Fouda A.S., El-Abbasy H.M. and El-Sherbini A.A. ; Inhibitive effect of *Artemisia Judaica* Herbsextract on the corrosion of carbonsteel in hydrochloricacid solutions. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 7 (2) : 213–235(2018).
- [50] Fouda A.S., Shalabi K, Alsadeag A. Inhibitive effect of artemisiajudaicaextract as green corrosion inhibitor for carbonsteel in sulfuricacid solution. *International Journal of petrochemical Science and Engineering*. 2 (7) : 228–236 (2017).
- [51] Taoui H., Bentrach H., Chala A. and Djellab M. ; Barkresin of *Schinus molle* as an eco-friendly inhibitor for API 5L X70 pipeline steel in HCl medium. *Materials and Corrosion*. 70 : 511(2019).
- [52] Salhi A., Bouyanzer A., El Mounsi I., Bendaha H., Chetouani A., Amhamdi H., Zarrouk A., Hammouti B., Desjobert J. M., Costa J. The inhibitive action of *Pistacialentiscus* as a potential green corrosion inhibitor for mildsteel in acidic medium. *Moroccan Journal of Chemistry*. 4(4) : 1037-1051(2016).
- [53] Hossain S. M.Z., Razzak S.A. and Hossain M.M. ; Application of Essential Oils as Green Corrosion Inhibitors. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 45(9) :7137-7159(2020).
- [54] Chaib F., Allali H., Benali O. and Flamini G. ; Corrosion inhibition effects of the essential oils of twoAsteraceae plants from South Algeria. *International Journal of Chemical and Biological Sciences*, 18 :129-136(2020).
- [55] Bentiss F., Traisnel M. and Lagrenee M. ; The substituted 1,3,4-oxadiazoles : a new class of corrosion inhibitors of mildsteel in acidic media. *Corrosion Science*. 42 : 127-146(2000).
- [56] Li X., Deng S., Fu H. Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bambooleafextract. *Corrosion Science*. 62 : 163–175(2012).
- [57] Manssouri M., El Ouadi Y., Znini M., Costa J., Bouyanzer A., Desjobert J-M., Majidi L. Adsorption proprieties and inhibition of mildsteel corrosion in HCl solution by the essential oilfrom fruit of Moroccan *Ammodaucusleucotrichus*. *Journal of Materials and Environmental Science*. 6(3) : 631-646(2015).
- [58] Ahamad I., S. Khan, Ansari K. R. and Quraishi M. A. ; Primaquine: A pharmaceutically active compound as corrosion inhibitor for mildsteel in hydrochloricacid solution. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 3(2) : 703-717(2011).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce manuscrit a pour objectif essentiel d'ajouter à la littérature d'autres inhibiteurs naturels (huiles essentielles, non toxiques, moins coûteux, biodégradables et respectueux de l'environnement). L'*Artemisia Absinthium L (AAL)*, *Artemisia Judaica L (AJL)*, *Schinus Molle L (SML)* et *Pistacia Lentiscus L (PLL)* sont les substances naturelles qui nous avons testés leurs huiles essentielles ou végétales pour leurs propriétés inhibitrices sur l'acier au carbone dans deux milieux agressifs, l'acide chlorhydrique HCl 1M et l'acide sulfurique H₂SO₄ 1M. Ces huiles sont connues pour leurs vertus médicinales.

L'ensemble des travaux présentés dans cette thèse s'articule autour de deux parties : La première partie a été consacré à l'extraction des huiles essentielles des espèces sélectionnées ont été obtenues par hydro-distillation avec des rendements qui varient de 0,15 à 0,69 %. L'étude de la composition chimique des huiles des quatre espèces par CPG-SM comme moyen d'analyse révèle que l'huile essentielle de la partie aérienne d'*Artemisia Absinthium* se caractérise par un taux élevé en α -Thujone (44,27 %) suivi par le Camphor (33,13 %). Le Camphor (16,44 %) est le constituant majeur de l'huile essentielle des partie aériennes d'*Artemisia Judaica L*, suivi du β - Thujone (7,54 %). Le composé majoritaire des graines de *Schinus Molle* est l' α -phellandrène. Alors que, le Terpinen-4-ol (14,83 %) suivi du *p*-Cymen-8-ol (9,8 %) sont les constituants majoritaires de l'huile végétale des graines de *Pistacia Lentiscus L*. Les conditions environnementales (type de sol, climat...) influent sur la composition chimique. En outre, le pouvoir antioxydant des différentes huiles ont été évaluées par la méthode de piégeage des radicaux libres (DPPH). Les résultats obtenus montrent que l'huile de *Pistacia Lentiscus* puissant composé actif capable de réduire le radical libre. Le pouvoir de piégeage du radical libre DPPH exercé par l'huile de *Pistacia Lentiscus* (IC₅₀ = 1,83 mg/ml), a été supérieur à celui des autres huiles.

La deuxième partie permet de découvrir les propriétés anticorrosives des huiles de (AAL, AJL, SML et PLL) vis-à-vis de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1M et l'acide sulfurique 1M. Pour ce faire, l'effet de la concentration, du temps d'immersion et l'influence de la température sur la concentration optimale sur les processus de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur ont été effectuée en utilisant la méthode gravimétrique. Ainsi que des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique) et d'analyses de surface par MEB ont été réalisés. L'étude

menée a montré les performances considérables des huiles essentielles et végétales des plantes testées en tant qu'inhibiteurs de corrosion.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent une augmentation de l'efficacité avec la concentration. Un maximum est obtenu pour une concentration de 2,5 g/L, avec un pourcentage de 87,10 %, 83,91 %, 68,94 % et 85,98 % dans HCl et de 84,26 %, 80,14 %, 66,94 % et 82,48 % dans H₂SO₄ respectivement, pour l'huile de AAL, AJL, SML et PLL. L'effet du temps d'immersion a également été réalisé, cette étude a permis de confirmer la stabilité de nos huiles testées sur la surface métallique.

Concernant l'effet de la température, l'étude a été menée dans la gamme de 25°C à 50°C. Les résultats trouvés révèlent qu'avec l'augmentation de la température, la vitesse de corrosion augmente pour les deux milieux. Mais dans le milieu acide sulfurique, il était plus élevé que celle en milieu acide chlorhydrique, tandis que l'élévation de la température induit une diminution de l'efficacité inhibitrice des quatre huiles testées dans les deux milieux acides. En effet, le taux d'inhibition a diminué d'autour de 80% pour AAL, AJL et PLL et de plus de 65% pour SML à 25 °C à des valeurs n'est plus que de 42,67% à 50 °C pour une concentration de 2,5 g/l à différents temps d'immersion dans les deux acides HCl 1M et H₂SO₄ 1M. La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température suggère la physisorption des molécules actives des huiles à la surface de l'acier au carbone.

Les calculs des grandeurs thermodynamiques d'adsorption, suggèrent également la physisorption des molécules des huiles sur la surface de l'acier. Les grandeurs d'activations sont aussi calculées ; en effet l'énergie d'activation du processus de dissolution de l'acier plus élevée en présence des huiles testées par rapport au blanc (HCl 1M et H₂SO₄ 1M). Elles confirment que ces molécules sont ralenties le processus de corrosion par formation d'une couche protectrice à l'interface métal/solution. Les signes positifs du changement d'enthalpies (ΔH°) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier et signifiant que la dissolution de l'acier est difficile en présence d'inhibiteurs. Afin d'approfondir nos investigations, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée ; les résultats montrent que ces adsorptions obéissent aux isothermes d'adsorption de Langmuir pour les quatre huiles en formant une mono-couche sur la surface métallique. L'énergie libre standard d'adsorption a indiqué que l'adsorption de chacune des huiles testées à la surface de l'acier au carbone est une adsorption physique.

Les courbes de polarisation révèlent que l'addition des huiles testées entraîne une diminution remarquable des densités des courants anodique et cathodique en fonction de la concentration et que l'efficacité de chaque huile croît quand la concentration augmente. Les quatre inhibiteurs (AAL, AJL, SML et PLL) agissent principalement comme de bons inhibiteurs mixtes dans les deux milieux, mais avec un léger déplacement anodique dans la solution de H₂SO₄ 1M. Les spectres d'impédance électrochimique pour l'ensemble des cas étudiés se présentent sous forme d'une boucle capacitive aux hautes fréquences dans les deux milieux d'études et une autre boucle inductive aux basses fréquences en H₂SO₄. La taille de ces boucles augmente avec la concentration des inhibiteurs. En effet, plus la concentration des inhibiteurs croît plus les valeurs de la résistance de transfert de charge (*R_{ct}*) augmentent, et plus la capacité de la double couche diminuent. En présence de 2,5 g/L de différentes huiles étudiées, L'efficacité inhibitrice en milieu HCl est plus élevée que celle en milieu H₂SO₄. Ces résultats suggèrent un mécanisme d'adsorption de ces derniers sur la surface métallique.

L'examen de la morphologie de la surface de l'acier dans les deux milieux en absence et en présence des inhibiteurs par la microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé que les constituants de AAL, AJL, SML et PLL agissent par formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier qui limite l'attaque agressive du milieu acide.

L'étude comparative du pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1M et acide sulfurique 1M par les huiles extraites de quatre plantes à savoir *Artemisia Absinthium L* (AAL), *Artemisia Judaica L* (AJL), *Schinus Molle L* (SML) et *Pistacia Lentiscus L* (PLL) montre que ces huiles inhibent la corrosion de l'acier au carbone. Une tendance identique est observée dans les deux milieux car l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur dans la concentration d'essai. Les huiles étudiées sont avérées performants dans les deux acides, mais les meilleures performances ont été observées dans le cas de HCl. Ces résultats montrent clairement que pour les deux milieux acides, l'huile essentielle d'*Artemisia Absinthium L* (AAL) est légèrement plus efficace que les autres huiles étudiées, et l'efficacité inhibitrice suit l'ordre : AAL > PLL > AJL > SML.

Enfin, en plus d'être respectueux de l'environnement, peu coûteux et biodégradables, les inhibiteurs verts tels que les huiles essentielles ont des propriétés inhibitrices très importantes qui s'appliquent à l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide et

semblent être une alternative écologique importante pour remplacer les traditionnels inhibiteurs de corrosion, ce qui suggère leur utilisation possible à des fins industrielles.

Nous pouvons envisager pour la poursuite de ce travail, quelques perspectives :

- ❖ Caractériser la surface de l'acier par d'autres méthodes comme la spectroscopie des photoélectrons XPS ;
- ❖ Isoler les composants principaux, qui caractérisent ces espèces afin de préciser les principes actifs responsables des propriétés anti-corrosion ;
- ❖ D'utiliser ces huiles essentielles en tant qu'additifs dans les peintures à base aqueuse et dans les systèmes de refroidissement d'automobiles ;
- ❖ Il serait très utile d'étudier la synergie entre ces huiles et les halogènes.

Annexe

Annexe 1 : Tests phytochimiques

a. Détection des flavonoïdes

La réaction de détection des flavonoïdes consiste à traiter 5 ml de l'extrait de chaque plante étudiée avec quelque goutte de HCl concentré et 2 à 3 tournures de magnésium. La présence des flavonoïdes est indiquée après quelques minutes par une coloration rouge-orangé ou rouge.

b. Détection des tanins

A 1ml de l'extrait, on ajoute de 1 à 3 gouttes de solution de FeCl_3 diluée à 1%. L'apparition d'une coloration vert foncé ou bleue verte indique la présence des tannins.

c. Détection des alcaloïdes

La détection des alcaloïdes consiste à préparer un extrait par macération de 10 mL de H_2SO_4 dilué (10%) avec 0.5 g de la poudre végétale pendant 24 h.

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 HgCl_2 solubilisés dans 100 ml d'eau distillée
- **Réactif de Wagner** : 2 g de KI et 1,27g d'iode solubilisé dans 100 ml d'eau distillée

On introduit 1ml de filtrat récupéré, on ajoute quelques gouttes de chaque réactif, La présence d'alcaloïdes par les deux réactifs utilisés est établie par un précipité blanc-jaune (test Mayer) ou brun (test Wagner).

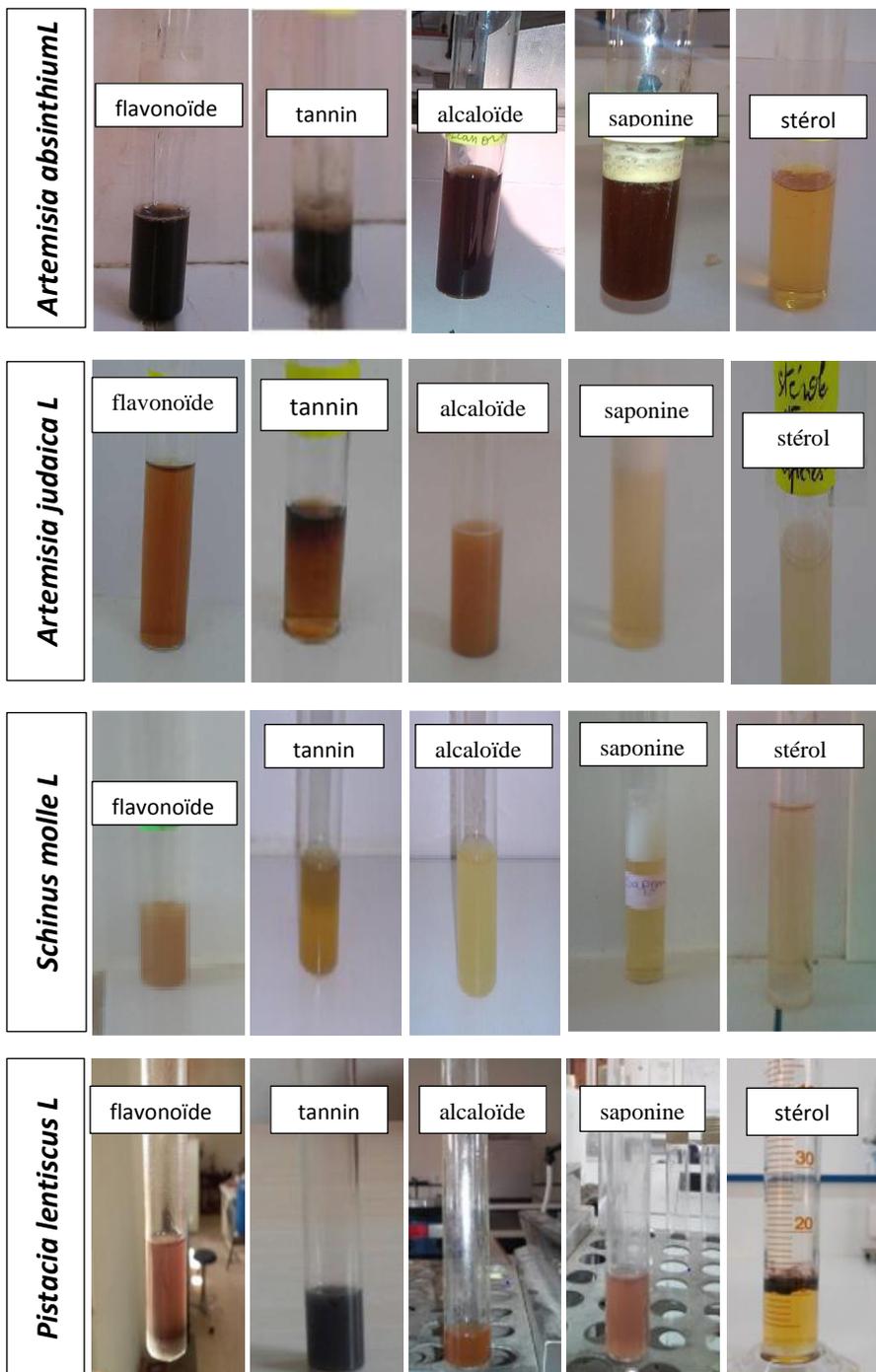
d. Détection des saponosides

A 10 ml d'extrait, on ajoute un peu d'eau distillée puis la solution est fortement agitée pendant 15secondes et puis il a été laissé reposer durant 15 min. Une hauteur de mousse persistante, supérieure à 1 cm indique la présence de saponosides.

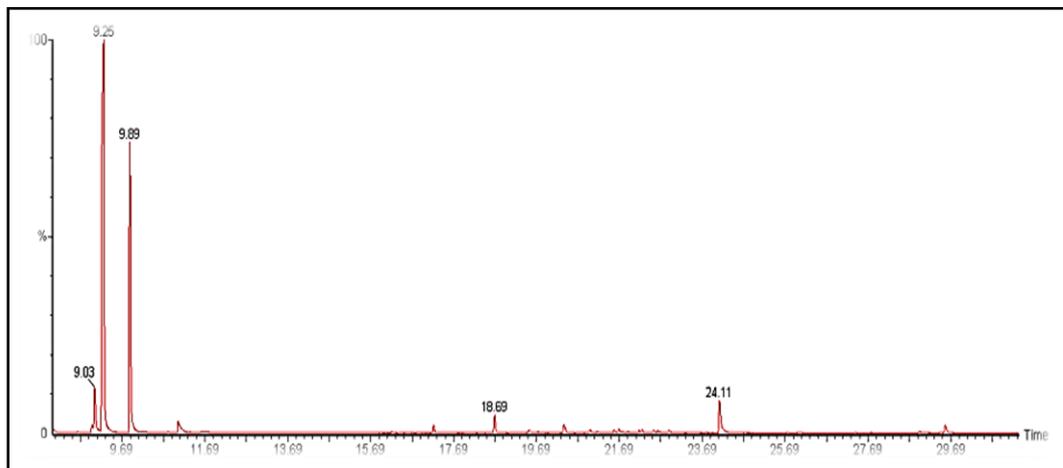
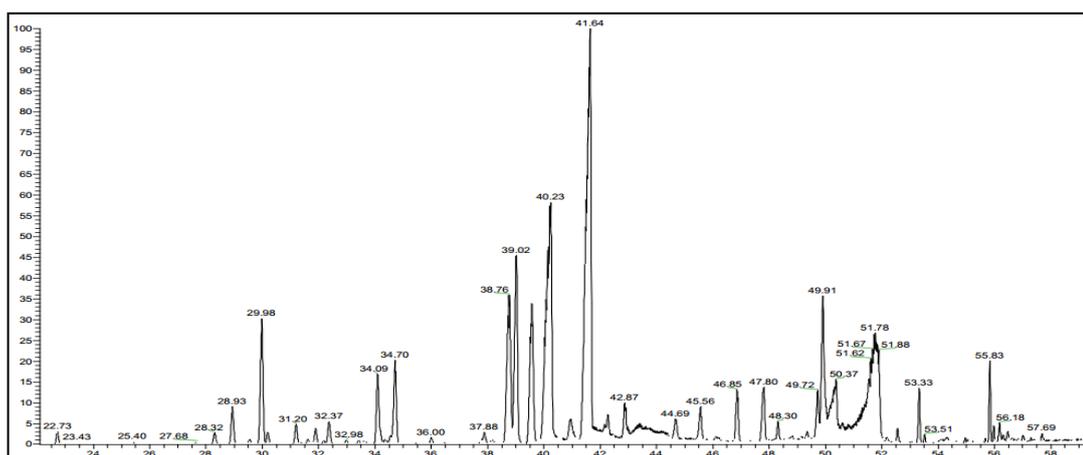
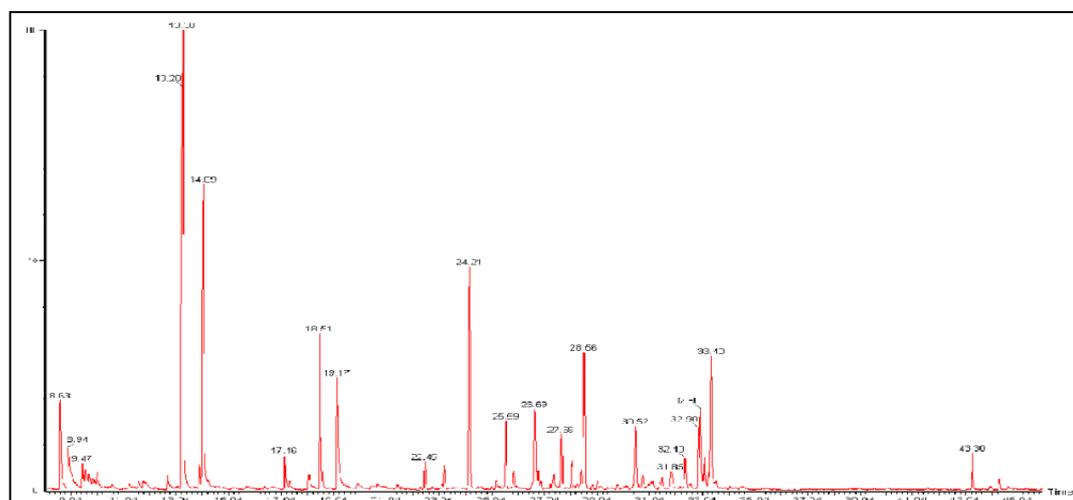
e. Détection des stérols

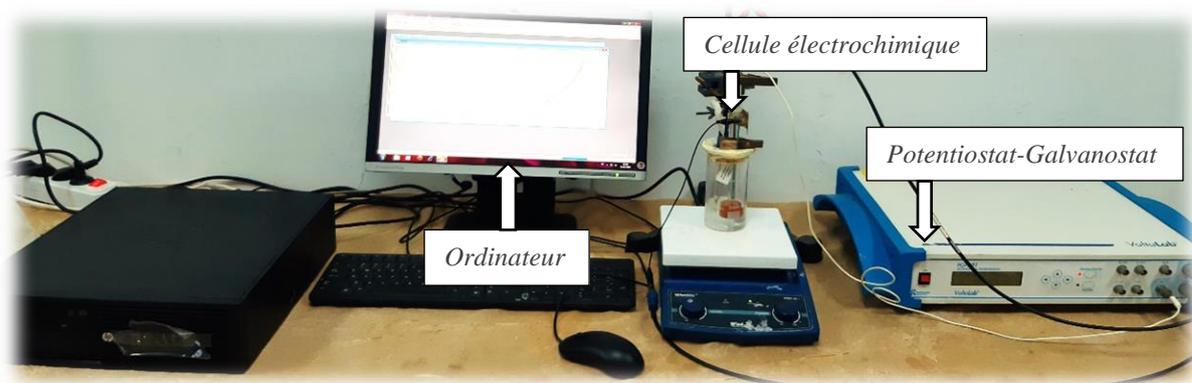
On introduit 210 ml d'éther de pétrole avec 5g de poudre, nous avons filtré le mélange et après vaporisé. Le résidu obtenu est mélangé avec 0,5ml d'acide acétique et 0,5ml chloroforme et on ajoute 1ml d'acide sulfurique concentré. L'apparition, à l'interphase, d'un anneau violet ou marron, virant au gris, a indiqué une réaction positive.

Photos de quelques tests phytochimiques



Annexe 2 : Chromatogrammes des huiles étudiées

Chromatogramme de l'huile essentielle des parties aériennes d'*Artemisia absinthium* L.Chromatogramme de l'huile essentielle des parties aériennes d'*Artemisia judaica* L.Chromatogramme de l'huile végétale des fruits de *Pistacia lentiscus* L.



Montage expérimental pour les mesures électrochimiques



Microscopie électronique à balayage MEB