



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

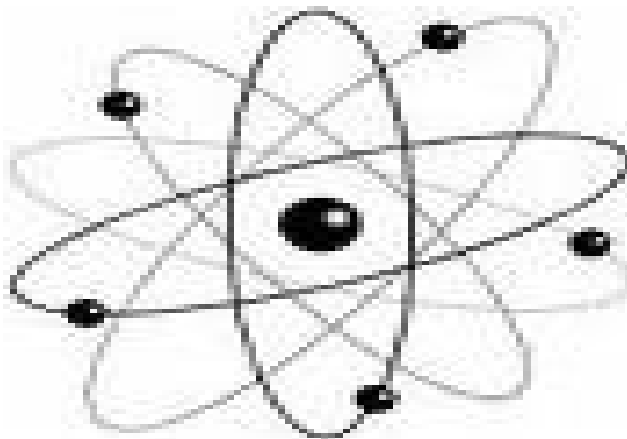


Département des Sciences de la Matière

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Pharmaceutique



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X60 en milieux acides H_2SO_4 par l'huile essentielle de cactus

Présenté par :

Lamammra Yasmina

Devant le jury :

M^rBoukraa Issam
M^r Djail Kamal
M^m Boucetta Farida

M.A.A à l'Université de Biskra
M.A.A à l'Université de Biskra
M.A.A à l'Université de Biskra

Président
Rapporteur
Examineur

2017-2018

Remerciements

Avant toute chose, Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné santé, courage et patience tout au long de mes études. Ce travail a été réalisé à l'université Mohamed kheider Biskra au laboratoire de Chimie .

J'exprime d'abord mes profonds remerciements à mon promoteur Mr : Jail Kamel , enseignant au département de Chimie, faculté des sciences de la matière , Université Mohamed kheider Biskra , pour accepter d'être mon promoteur, pour sa confiance, son soutien, son attention, ses bons conseils, ses qualités humaines.

J'exprime aussi mes profondes remerciements les membres de Jerry Madame : Boucetta Farida et Mr : Boukraa issam.

Je remercie toutes personnes ayant contribuées de près ou de loin à la réalisation de ce travail surtout aux responsables des laboratoires de Chimie.

Un grand merci collectif à tous les enseignants de la post graduation de Chimie, je leur adresse mes sincères remerciements pour leur patience et pour tout ce qu'il mon offert comme enseignement et leurs conseils durant se long cycle de formation.

DÉDICACE

Je remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon coeur, ma vie et mon bonheur, maman que j'adore.

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que Dieu te garde pour nous, À mon père.

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à tous mes soeurs : Fatima Zohra, Ahlem .

Et mes frères : Mohammed, Ammar, Mehdi.

Et mes cousines : Salsabila, Khaoula.

Et Ma grand-mère : EL Atra Fatiha.

Et toutes la famille : Lammamra et Chabi .

A mes amies que j'ai vécu avec elles des beaux moments au cours de mon cursus à l'université : Sarah, Amina, Hayet.

A tous qui me connaisse de prés ou de loin.

Yasmina

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	01

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Généralité Sur Le cactus

I.1. Historique du cactus.....	03
I.2. Généralité sur la plante de Cactus.....	03
I.3. La description botanique du <i>Cactus (Opuntia spp)</i>	04
I-3.1. La raquette.....	04
I-3.2. La feuille.....	05
I-3.3. La fleur	05
I.4. Rôle et importance des différentes parties de la plante	06
I.5. Cactus constituant.....	07
I.5.1. Acides aminés, vitamines et carotènes.....	07
a- Cladodes.....	07
b- Fruits.....	07
I.5.2. Minéraux, sucres et acides organiques.....	08
a- Cladodes.....	08
b- Fruits.....	08
I.5.3. Des composés phénoliques.....	08

a- Cladodes.....	08
b- Fruits.....	09
I.6. Utilisations nutritionnelle et médicale du Cactus.....	09
I.6.1. Cactus en nutrition.....	09
I.6.2. Cactus dans la santé et la maladie.....	10
I-6. 3. Utilisation de cactus en médecine traditionnelle.....	11
I-7. Etude phytochimique de la plante.....	11
I-7.1. Les flavonoïdes.....	11
I-7.2. Les alcaloïdes.....	11
I-7.3. Les tanins.....	12
I-7.4. Les saponines.....	13
I-7.5. Les anthocyanes.....	13
I-7.6. Les terpènes.....	14
I-7.7. Les stérols.....	14
I-7.8. Les leucoanthocyanes.....	15
I-7.9. L'amidon.....	15
I-7.10. Les Glucosides.....	16
II. Généralité sur les huiles essentielles.....	16
II-1. Définition.....	16
II-2. Les Structures chimique des huiles essentielles.....	16
II-2.1. Les terpénoïdes.....	17
a- Monoterpènes.....	17
b- Sesquiterpènes.....	17
II-2.2. Compose aromatique.....	18

II-2.3. Compose d'origines diverses.....	18
II-3. Localisation des huiles essentielles.....	18
II-4. Propriétés et caractéristiques des huiles essentielles.....	19
II-5. Le mode d'extraction des huiles essentielles.....	20
II-5.1. Hydro-distillation.....	20
II-5.2. Entraînement à la vapeur d'eau.....	21
II-5.3. Expression à froid.....	22
II-5.4. Distillation « sèche »	22
II-5.5. L'extraction par solvants.....	22
II-6. Paramètres influençant la composition quantitative et qualitative des huiles essentielles.....	23
II-6.1. Facteurs intrinsèques.....	24
II-6.2. Facteurs extrinsèques.....	24
II-7. Toxicité des huiles essentielles.....	24
II-7.1. Huiles essentielles dermo-caustiques.....	25
II-7.2. Huiles essentielles allergisantes.....	25
II-7.3. Huiles essentielles hépato-toxiques.....	25
II-7.4. Huiles essentielles néphrotoxiques.....	25
II-8. La production mondiale des huiles essentielles.....	26

Chapitre II :Généralité sur la corrosion des métaux

I.1. Définition de l'acier.....	27
I.2. Composition chimique de l'acier.....	27
I-3. Classifications de l'acier.....	27
I.3.1. Acier faiblement allié.....	27

I.3.2. Les aciers à faible teneur de carbone (%C < 0.25%).....	28
I.3.3. Les aciers à moyenne teneur de carbone (0.25% à 0.6% de C)	28
I.3.4. Les aciers à forte teneur de carbone (0.6% à 1.4% de C)	28
I.3.5. Aciers fortement alliés.....	28
I.3.6. Les aciers inoxydables.....	28
a- Aciers martensitiques	29
b- Aciers ferritiques.....	29
c- Aciers austénitiques.....	30
I.3.7. Les aciers des pipelines.....	30
I.4. Influence spécifique des éléments d’addition.....	31
II-1. Définition de la corrosion.....	32
II-2. Dégradation par corrosion dans les pipelines.....	32
II-3. Les types de corrosion.....	33
II-3.1. Corrosion chimique (sèche)	33
II-3.2. Corrosion biochimique (bactérienne)	33
II-3.3. Corrosion électrochimique (humide)	33
II-4. Différentes formes de corrosion.....	34
II-4.1. La corrosion uniforme.....	34
II-4.2. La corrosion galvanique.....	34
II-4.3. La corrosion cavernueuse.....	35
II-4.4. La corrosion intergranulaire.....	35
II-4.5. La corrosion sélective.....	36
II-4.6. La corrosion érosion.....	36

II-4.7. La corrosion sous contrainte.....	36
II-4.8. La corrosion par piqures.....	37
II-4.9. La biocorrosion.....	37
II-5. Facteurs de la corrosion.....	37
II-5.1. Facteurs définissant le mode d'attaque (facteurs liés au milieu)	37
II-5.2. Facteurs liés au métal.....	38
II-5.3. Facteurs dépendants du temps.....	38
II-5.4. Autres facteurs.....	38
a- Effet de la température.....	38
b- Effet de l'acidité.....	38
III. Protection par inhibiteurs de corrosion.....	38
III-1. Généralités.....	38
III-2. Définition.....	39
III-3. Domaines d'utilisations.....	39
III-4. Types d'inhibiteurs.....	39
A. Inhibiteur de passivation.....	39
B. Inhibiteur de précipitation.....	39
C. Inhibiteur de réduction.....	39
D. Inhibiteur d'absorption.....	40
III-5. Les classes d'inhibiteur.....	40
III-5.1. Nature des molécules de l'inhibiteur.....	40
a- Les inhibiteurs organiques.....	40
b- Les inhibiteurs inorganiques.....	40
III-5.2. Mécanismes d'action électrochimique.....	41

III-5.3. Mécanismes d'action interfaciale.....	41
a- Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	41
b- Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat.....	43

PARTIE II : Etude expérimentale

Chpitre III : Matériels et méthodes

I- Criblage phytochimique de la plante cactus.....	44
I-1. Composition chimique de cactus.....	44
I-1.1. Test des alcaloïdes.....	44
I-1.2. Teste des flavanoïdes.....	44
I-1.3. Teste des tanins.....	44
I-1.4. Teste des saponisides.....	45
I-1.5. Teste des stérols non saturés et terpènes.....	45
I-1.6. Teste des Anthocyanes.....	46
I-1.7. Teste des Leucoanthocyanes.....	46
I-1.8. Teste de l'amidon.....	47
I-1.9. Test des Glucosides.....	47
I-2. Extraction de l'huile essentielle.....	47
I-2.1. Méthode hydrodistillation.....	47
I-2.2. Extraction liquide- liquide.....	48
a- Relargage.....	48
b- Décontation.....	48
c- Séchage.....	49
d- Evaporation.....	49
II- Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion.....	51

II-1. Matériau étudié.....	51
II-2. Préparation métallographique.....	51
II-3. Microscopie optique (MO)	52
II-4. Préparation de solution.....	52
II-4.1. Les produits chimiques utilisés.....	52
II-4.2. Inhibiteur.....	53
II-5. Procédures expérimentales.....	53
II-6. Méthode gravimétrique.....	54

CHAPITRE IV: Résultats et Discussions

I-1. Criblage phytochimique.....	55
I-2. Extraction de l'huile essentielle.....	57
I-2.1. Propriétés organoleptiques de l'huile essentielle.....	57
I-2.2. Détermination du rendement de l'huile essentielle.....	57
II- Etude gravimétrique.....	58
II-1. L'observation microscopique de l'acier.....	58
II-2. Effet de la concentration du milieu.....	58
II-3. Effet de la concentration de l'inhibiteur.....	60
II-3.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier.....	61
II-3.2. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier.....	63
Conclusion générale	65

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

RESUME

Listes des figures

Figure 1 : Présentation des différentes parties de la plante de cactus

Figure 2 : Structure générale de l'acide bétalamique (a), des bétacyanines (b) et des bétaxanthines.

Figure 3: Structure de base des flavonoïdes .

Figure 4: Quelques exemples des noyaux de base.

Figure 5: Tanins hydrolysables.

Figure 6 :Saponine triterpénoïde (acide médicagénique)

Figure 7: structure générale des anthocyanes (le cation flavylum).

Figure 8 :structure des stérols .

Figure 9: Structure des leucoanthocyanidines.

Figure 10 : Structure de l'amidon

Figure 11 : structure des Glucosides.

Figure 12 : acyclique : myrcène.

Figure 13 : monocyclique : thymol

Figure 14 : le bêta-bisabolène.

Figure 15 : la vanilline.

Figure 16 : Quelques organes sécréteurs d'huiles essentielles.

Figure 17 : (A): Diversité des structures de sécrétion des huiles essentielles, poil sécréteur). (B): illustration schématique du développement de la glande productrice d'huile essentielle.

Figure 18 Montage d'hydro-distillation.

Figure 19 : Distillation à la vapeur d'eau

Figure 20 : presse hydraulique pour la méthode d'expression à froid

Figure 21 : les différents types d'extraction par solvants volatils.

Figure 22 : Acier martensitique .

Figure 23 : acier ferritique.

Figure 24 : Acier austénitique.

Figure 25 : Schéma simplifié du processus de corrosion (Destruction de l'équilibre par réaction du milieu).

Figure 26 : La corrosion uniforme

Figure 27 : La corrosion galvanique

Figure 28 : La corrosion caverneuse.

Figure 29 : La corrosion intergranulaire

Figure 30 : La corrosion sélective

Figure 31 : Corrosion érosion

Figure 32 : La corrosion sous contrainte

Figure 33 : La corrosion par piqûres.

Figure 34 : La biocorrosion

Figure 35 : Mécanisme d'action électrochimique **a)** blocage des sites cathodiques . **b)** blocage des sites anodiques.

Figure 36 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

Figure 37: Détection des alcaloïdes.

Figure 38 : Détection des flavonoïdes.

Figure 39 : Détection des tanins .

Figure 40 : Détection des saponines.

Figure 41 : Détection des stérols non saturés et des terpènes .

Figure 42 : Détection des anthocyanes.

Figure 43 : Détection des leucoanthocyanes.

Figure 44 : Détection de l'amidon.

Figure 45 : Détection des glucosides .

Figure 46 : le montage d'hydrodistillation.

Figure 47 : extraction liquide-liquide par cyclohexane .

Figure 48 : Evaporation de solvant.

Figure 49: protocole d'extraction de L'huile essentielle.

Figure 50 : Instruments de type FORCIPOL 2V Metkon.

Figure 51 : L'échantillon préparé pour le microscope optique.

Figure 52 : Microscopie optique de type Olympus.

Figure 53 : Schéma du dispositif expérimental de corrosion sans inhibiteur.

Figure 54 : Schéma du dispositif expérimental de corrosion avec inhibiteur.

Photo 55 : l'huile essentielle de cactus.

Figure 56 : Surface de l'acier avant et après immersion.

Figure 57 : Variations de la perte de masse Δm de l'acier X60 à différentes concentration de l'acide H_2SO_4 en fonction du temps d'immersion.

Figure 58 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X60 à différentes concentration de l'acide H_2SO_4 en fonction du temps d'immersion.

Figure 59 : Variations de la perte de masse Δm de l'acier X60 à différentes concentration de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion.

Figure 60 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion.

Figure 61 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du concentration de l'huile essentielle du cactus.

Figure 62 : Variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du HE.

Listes des tableaux

Tableau 1 : le composition chimique d'acier faiblement allié.

Tableau 2 : composition chimique des aciers pour pipelines norme API.

Tableau 3 :Composition chimique de l'acier X60 étudié.

Tableau 4 : Les produits chimiques utilisés et leurs propriétés physiques.

Tableau 5: résultats des testes phytochimiques de la plante de cactus.

Tableau 6 : Variations de la perte de masse, la vitesse de la corrosion.

Tableau 7: Variations de la perte de masse, la vitesse de la corrosion.

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction Générale

Introduction Générale

Le cactus l'Opuntia, souvent appelée figue de Barbarie, ou poire de cactus comme on l'appelle habituellement dans le commerce, est une plante typique du paysage mexicain. Avec le maïs et agave, l'opuntia a été un aliment de base, contribuant à l'établissement humain et au développement culturel des groupes Chichimèque du centre et du nord du pays. Complémentaire à son importance en tant que nourriture étaient entre autres ses utilisations comme boisson, médicament, source décolorant, et comme un objet de pratiques magico-religieuses. ^[1]

La corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement. C'est un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement. La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année par exemple dans le cas des procédés industriels les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs. Ces acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, détartrage acide, et aussi dans les procédés pétrochimiques etc....

L'acide sulfurique est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel mais qui cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques.

Il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, utilisation des solutions anti rouille ou des inhibiteurs de corrosion.

L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue.

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminué en tout empêchent la réaction du métal avec son environnement. Un inhibiteur peut fonctionner par adsorption sur la surface métallique entraînant ainsi la réduction de la vitesse de corrosion..

Introduction Générale

La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. En raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Ils sont utilisés pour la protection de métaux dans l'environnement acide, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement.^[2]

Dans ce contexte s'inscrit le présent travail, dont le but principal est une étude phyto-chimique de la plante cactus par identification des compositions chimiques (alcaloïdes, flavonoïdes ...) et l'extraction de l'huile essentielle pour étudier l'efficacité inhibitrice du cactus comme inhibiteur de corrosion dans le milieu acide sulfurique sur l'acier XC₆₀.

Notre travail sera donc réparti en deux parties :

- La première partie c'est la partie bibliographique est subdivisée en deux chapitres : dans le premier chapitre une généralité sur la plante du cactus et les huiles essentielles et dans le deuxième chapitre nous avons développé un abrégé sur l'acier, la corrosion et l'inhibiteur.
- La deuxième partie c'est la partie expérimentale est subdivisée en deux chapitres: Dans le troisième chapitre nous développerons le matériel et les méthodes analytiques utilisées pour ce travail (Extraction, inhibition la corrosion de l'acier par l'huile essentielle de la plante de cactus). Enfin le quatrième chapitre consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus.

Chapitre I

Généralité sur le Cactus



I.1. Historique du cactus

Il ya des millions d'années, les cactus n'étaient pas des cactus. C'étaient des plantes «normales», comme nous les connaissons tous, avec une tige et des feuilles. Mais à cette époque-là, il faisait bon vivre sur Terre, toutes les conditions étaient réunies pour que les végétaux soient pourvus de tiges et de feuilles : température, humidité, tout y était. Les végétaux pouvaient avoir une activité d'évapotranspiration normale (humidité de la plante évacuée par transpiration au niveau du feuillage). Puis le climat s'est modifié et leur station balnéaire s'est transformée en désert ou semi-désert.

Cette tige sans feuilles qui lui reste de son évolution millénaire n'est plus tout à fait la même qu'à l'origine : elle s'est beaucoup développée en diamètre et s'est inventé une nouvelle fonction : elle est devenue réserve d'eau et d'éléments nutritifs. Cela veut dire que pendant 9 mois, la plante ne va boire et manger que ce qu'elle a stocké en réserve, attendant patiemment la prochaine saison des pluies qui pourra de nouveau la gorger d'eau et de nutriments à satiété.

Certains cactus sont inermes, c'est-à-dire qu'ils ne possèdent ni aiguillons, ni poils, rien qui puisse les protéger, ni du soleil, ni des rongeurs prédateurs. Ce sont des plantes qui n'apprécient pas l'exposition directe et qui aiment l'ombrage. Quant à leur défense vis-à-vis des prédateurs, elle n'est pas extérieure mais intérieure, c'est-à-dire que leurs sucres renferment souvent un alcaloïde toxique qui rendra malade l'animal malchanceux ou lui laissera dans la bouche un goût tellement infâme qu'il ne sera pas près de revenir les grignoter.

Les cactus sont des plantes dites « xérophytes », du grec *xeros*, « sécheresse ». Des plantes donc qui « aiment la sécheresse ». Cela explique tout : ces plantes aiment séjourner de longues périodes dans un sol sec, et en ont un besoin absolu puisque chez elles il ne pleut pas pendant la majeure partie de l'année. Si vous arrosez votre cactus hors période de végétation, il pourrit, car il n'a pas la faculté de boire l'eau que vous lui donnez à ce moment-là ; la seule faculté dont la nature l'a pourvu hors période de végétation, c'est de résister au manque d'eau inhérent aux conditions climatiques de son pays d'origine. ^[4]

I.2. Généralité sur la plante de Cactus

Les cactus sont presque tous des plantes grasses ou succulentes : ils ont dans leurs tissus des réserves de suc pour lutter contre la sécheresse. Leurs formes étranges fascinent petits et grands. Ils ressemblent tour à tour à des arbres, des sortes de colonnes, de globes ou

de raquettes. Les épines leur permettent de se protéger contre les animaux, le soleil ou le vent. Ils sont pollinisés par des papillons ou autres insectes nocturnes ou parfois par de petits animaux tels que les chauves-souris car ils fleurissent souvent la nuit.

Les fleurs sont solitaires, rarement groupées en panicules, hermaphrodites, actinomorphes ou faiblement zygomorphes. Le périanthe est formé de très nombreuses pièces souvent concrescentes à la base, la plupart pétaloïdes et brillamment colorées, les plus externes tendant toutefois à devenir sépaloïdes. Les étamines sont extrêmement nombreuses, se réunissant souvent à leur base avec la partie interne du tube périanthaire.

Le pistil est formé d'un ovaire infère, inclus dans un réceptacle cupuliforme, uniloculaire, contenant un nombre indéfini d'ovules répartis sur des placentas pariétaux. Le style est très long, grêle, portant à son extrémité autant de stigmates qu'il existe de placentas. Le fruit est le plus souvent charnu, c'est alors une baie renfermant dans sa pulpe de très nombreuses graines ; chacune de celles-ci contient un embryon enroulé autour d'un albumen réduit .^[5]

I.3. La description botanique du *Cactus (Opuntia spp)*

Description systématique des différentes parties de la plante (raquette, fleur et épine) : *Opuntia spp* communément appelées figuier de Barbarie ou cactus Nopal, appartient à la famille des cactacées. C'est une famille qui comprend environ 1500 espèces de cactus genre *Opuntia*. C'est une plante tropicale et subtropicale, dicotylédone caractérisée par ces feuilles réduites en épines, qui présente une grande capacité d'adaptation aux conditions les plus hostiles et produit une biomasse importante d'une manière très efficace. Le genre *Opuntia* est intégré à la famille des *Cactaceae*, l'ordre des *Caryophyllales* et à la sous-classe des *Caryophyllidae*. Les *Cactaceae* appartiennent à des espèces succulentes caulinaires subdivisées dans les tribus des *Pereskieae*, *Opuntieae* et *Cereae*. La tribu des *Opuntieae* comprend le genre *Opuntia*, subdivisé à son tour en quatre sous-genres: *Platyopuntia*, *Cylindropuntia*, *Tephrocactus* et *Brasiliopuntia*.^[6]

I-3.1. La raquette

Les espèces d'*Opuntia* sont des plantes vivaces. Elles ont une hauteur de quelques centimètres à plus de 6 m, un système racinaire charnu, superficiel et à dispersion horizontale et une tige charnue ou ligneuse couverte d'un épiderme. Cet épiderme est formé des cellules minces avec une paroi externe imprégnée d'une substance lipidique appelée cutine recouverte de cires. La tige et les rameaux sont divisés en longueur pour donner des

raquettes cylindriques ou aplatis ayant une longueur moyenne de 30 à 50 cm et une largeur moyenne de 15 à 30 cm. La couleur des raquettes est verte (Figure 1).

I-3.2. La feuille

Les feuilles des espèces d'*Opuntia* sont réduites en épines et il est parfois difficile de les identifier ou de retrouver leurs cicatrices. Les aréoles qui sont de petite protubérance à la surface des cactées d'où émergent les aiguillons ou les soies, portent des épines et des poils spéciaux appelés les glochides. Ces épines sont blanchâtres, sclérifiées, solidement implantées, avec une longueur de 1 à 2 cm. Il existe des variétés inermes (sans épines). A partir des tissus méristématiques des aréoles se développent les nouvelles cladodes, racines et fleurs (Figure 1).

I-3.3. La fleur

Les fleurs sont hermaphrodites, solitaires et de différentes couleurs selon les espèces avec des sépales, des pétales et des étamines en nombre indéfini et en disposition spiralée. Leur gynécée est formé par un ovaire inféré constitué de 5 carpelles soudées qui se transforme à maturité en un fruit comestible (Figure 1).^[6]

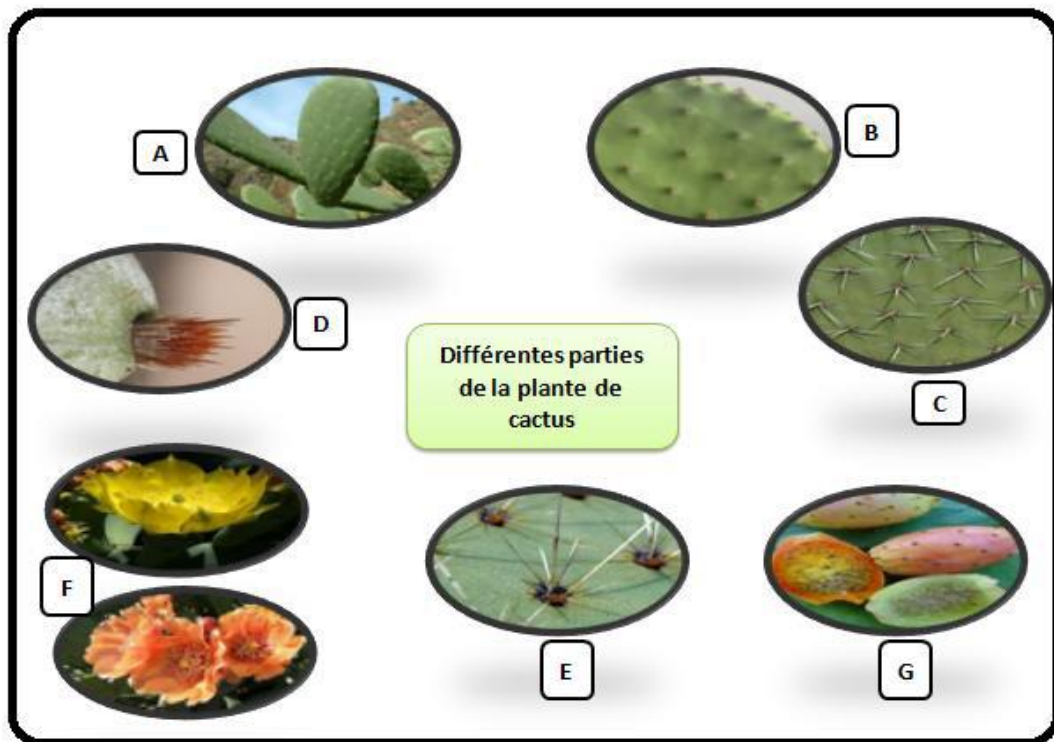


Figure 1 : Présentation des différentes parties de la plante de cactus

- A : Raquette d'*Opuntia Spp*,
- B : Aréoles d'*Opuntia ficus indica* (inermes),
- C: Aréoles d'*Opuntia* munies d'épines
- D : Glochides d'*Opuntia aciculata*,
- E : Aiguille d'*Opuntia leucotricha*,
- F : Fleurs d'*Opuntia ficus indica*,
- G : Fruits d'*Opuntia spp*.

I.4. Rôle et importance des différentes parties de la plante

Le cactus est employé dans les domaines nutritionnel, de la santé et la cosmétiques sous différentes formes : thé, confiture, jus et huile extraite de graines de figues de Barbarie. D'une part il est utilisé comme un remède pour les divers problèmes de santé dans différents pays : par exemple, dans la médecine traditionnelle subsaharienne, la fleur de cactus et les fruits sont donnés comme agents anti-ulcérogènes ou antidiarrhéiques.

Les fleurs étaient également administrées par voie orale en tant que médicament anti-hémorroïdique et la sève de cladode comme un traitement contre la coqueluche. D'autre part, les populations autochtones le consomment en quantités importantes sous forme de fruits frais ou sec. Dans ces populations, la raquette de cactus, les fruits et les fleurs sont consommés pour leurs contenus intéressants en antioxydants, polysaccharides pectiques et fibres. Des rapports scientifiques récents ont mis en évidence que des molécules de cactus naturel peuvent avoir un intérêt potentiel élevé en santé humaine et en médecine.

En règle générale, en médecine à base de plantes, l'extraction de composés bioactifs à partir de matériaux perméables végétales solides utilisant des solvants constitue une étape clé dans la fabrication de produits phytochimiques riche. L'espèce *O. ficus indica* est connue pour sa haute teneur en polyphénols présentant des propriétés anti-oxydantes et anti-inflammatoires. D'intéressantes molécules, à savoir les alcaloïdes, indicaxanthine, néobétanine et divers flavonoïdes ont été isolés à partir de cactus. Les polysaccharides, qui sont abondants dans les extraits de cladode, sont dotés d'effets antidiabétique et hypoglycémiant.

En médecine traditionnelle, elle est utilisée comme une source de nutriments végétaux dans de nombreux pays. Il est prétendu être une excellente source d'oligo-éléments naturels

qui peuvent améliorer la santé humaine. L'extrait de cactus a montré des activités anti-tumorales et des activités anti-oxydantes. En effet, le jus de cladode contient une grande variété de composés antioxydants comme les polyphénols (en particulier certains flavonoïdes et proanthocyanidines), la vitamine C et E, b-carotène (provitamine A), le glutathion, etc. Par ailleurs, la consommation régulière du jus de cactus réduit le cholestérol sanguin et la glycémie. La raquette intervient dans le processus de cicatrisation et il a une activité anti-inflammatoire. Le cactus est considéré comme une réserve fourragère, il peut constituer un appoint alimentaire pour les périodes de transition en été et en automne et lors des années de sécheresse. Sa capacité à emmagasiner l'eau offre des possibilités exceptionnelles pour la production de grandes quantités de biomasse utiles pour nourrir le bétail. [6]

I.5. Cactus constituant

Les cladodes et les fruits d'Opuntia sont connus source d'un nombre varié de composés nutritionnels leurs concentrations dépendant à la fois de la culture site, climat et variété de fruits respective.

I.5.1. Acides aminés, vitamines et carotènes

a- Cladodes:

Les jeunes tiges fraîches sont une source de protéines y compris les acides aminés et les vitamines.

b- Fruits:

Divers nombres d'amino sont également trouvés dans le cactus fruits . Les vitamines sont des cactus importants sur le plan nutritionnel les constituants de poires . La vitamine E liposoluble ou des tocophérols et du bêta-carotène dans la fraction lipidique la graine de cactus et la pulpe . La vitamine E homologues isoformes gamma et delta-tocophérol sont les principaux composants dans les huiles de graines et de pulpes, respectivement, représentant environ 80% de la teneur totale en vitamine E 5). Similaire au bêta-carotène, il prédomine dans les lipides de la pulpe . Les carotènes et la vitamine E améliorent la stabilité du gras huile à travers leurs propriétés antioxydantes .

L'acide ascorbique, souvent adressé à tort la vitamine C, est la troisième vitamine principale dans les poires de cactus. C'est important de noter que la teneur totale en vitamine C du cactus les fruits pourraient avoir été sous-estimés en raison de la présence de l'acide

déhydroascorbique qui n'a pas été considéré jusqu'à présent. Enfin, seulement des traces de vitamine B1, vitamine B6, niacine, la riboflavine et l'acide pantothénique ont été rapportés.

L'investigation phytochimique d'*Opuntia* révélée un grand nombre d'acides aminés, dont huit sont essentiels. Les fruits de cactus contiennent des niveaux élevés d'acides aminés, en particulier la proline, la taurine et la sérine, tandis que les graines sont riches en protéines.^[7]

I.5.2. Minéraux, sucres et acides organiques

a- Cladodes:

Les cladodes sont caractérisés par haute teneur en acide malique en raison d'une diurèse à base de CAM rythmée. Les teneurs en acides minéraux et organiques de tampons de cactus ont été examinés récemment.

b- Fruits :

Basé sur diverses études sur *Opuntia* composition, la pulpe de fruit est considérée comme une bonne source de minéraux, en particulier le calcium, le potassium et magnésium. Les graines sont riches en minéraux et des acides aminés soufrés. La teneur en sucre assez élevée et faible acidité rendent les fruits délicieux, doux mais parfois goût fade. Le motif de sucre dans la pulpe de fruit est très simple et se compose de glucose et de fructose dans pratiquement quantités égales, tandis que l'acide organique le plus abondant est dominé par l'acide citrique. En raison de la haute teneur en eau du fruit, une valeur calorique totale de 50 On obtient un kcal / 100 g, comparable à celui des autres fruits comme les poires, les abricots et les oranges. Directement absorbé, des concentrations élevées de glucose dans les fruits de cactus représentent une source d'énergie instantanément disponible pour le cerveau et cellules nerveuses, tandis que le fructose étant plus doux peut améliorer la saveur du fruit.^[7]

I.5. 3. Des composés phénoliques

Les composés phénoliques comprennent une grande variété de composés, divisés en plusieurs classes telles que les acides hydroxybenzoïques, acides hydroxycinnamiques, anthocyanes, proanthocyanidines, flavonols, flavones, flavanols, flavanones, isoflavones, stilbènes et lignanes.

a- Cladodes :

La composition phénolique et leurs spécificités effets sur le métabolisme humain ont été récemment examinés.

b- Fruits:

La présence de composés phénoliques a été détectée fruit de pulpe de cactus. Kuti a signalé un effet antioxydant dû aux flavonoïdes majeurs rencontré dans les fruits de cactus (quercétine, kaempférol et l'isorhamnétine). Il existe des preuves claires que ces les composés sont des antioxydants plus efficaces que les vitamines, puisque les composés phénoliques sont capables de retarder la pro-oxydation effets sur les protéines, l'ADN et les lipides par la génération de radicaux stables . En outre, *O.ficus indica* composés polyphénoliques ont été montré pour induire une hyperpolarisation de la membrane plasmique et d'élever le pool intracellulaire de calcium dans les lignées de cellules T humaines Jurkat . Dérivés de flavonol détectés chez *Opuntia ssp.* Avoir été récemment compilé. Quand les fruits sont l'enquête, il faut tenir compte du fait que contenu phénolique sont attendus dans la peau, plutôt que le pulpe. Par conséquent, d'un point de vue nutritionnel le traitement à la fois de la pelure et de la pulpe semble être avantageux. ^[7]

I.6. Utilisations nutritionnelle et médicale du Cactus**I.6.1. Cactus en nutrition**

La valeur nutritive du fruit de poire de cactus repose principalement sur sa teneur en acide ascorbique, vitamine E, caroténoïdes, fibres, acides aminés, et sur de grandes quantités de glucose et de fructose. Les figues de Barbarie sont aussi riches en phénols, en flavonoïdes, en bétaxanthine et en bétacyanines, qui favorisent état par des actions hypoglycémiques et hypolipidémiques, et des propriétés antioxydantes. Remarquablement, parmi les pigments naturels existants, les bétalines sont présentes en grande quantité dans les cactus.

En ce qui concerne l'aversion croissante des consommateurs pour les colorants synthétiques, les colorants naturels, tels que le rouge les bétacyanines et les bétaxanthines jaunes, représentent une bonne alternative naturelle pour répondre aux demande de l'industrie alimentaire. Les propriétés antioxydantes de ces pigments de bétalaïne représentent un argument supplémentaire en faveur du développement de leur utilisation dans la nutrition et la santé. ^[8]

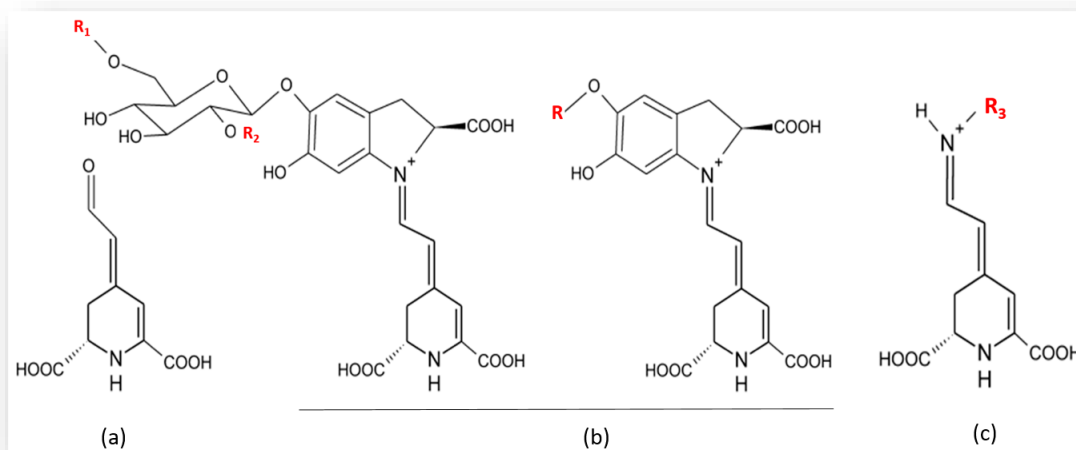


Figure 2 : Structure générale de l'acide bétalamique (a), des bétacyanines (b) et des bétaxanthines.

I.6.2. Cactus dans la santé et la maladie

Divers avantages des extraits de cactus et des composés de cactus ont été suggérés par les traditionnels la médecine utilise. Pendant ce temps, ces avantages ont progressivement reçu une base scientifique grâce à de nombreux modèles expérimentaux dédiés à l'évaluation des composés de cactus à traiter différentes maladies. Potentiel thérapeutique a été suggéré pour le syndrome métabolique (y compris diabète de type 2 et obésité), stéatose hépatique non alcoolique (SHNA), rhumatisme, cérébrale l'ischémie, les cancers et les infections virologiques et bactériennes. Fait intéressant, les préparations de cactus pourrait exercer des effets préventifs et thérapeutiques contre l'alcoolisme et l'alcoolisme. Sur la base de nos connaissances actuelles de la biologie redox des cellules normales et malades, y compris le cancer, le concept d'activité «antioxydante» des phytochimiques doit être soigneusement évalué. [8]

En effet, bien que les ROS puissent favoriser les dommages cellulaires, l'inflammation et le cancer, les soi-disant antioxydants, y compris les «antioxydants» alimentaires peuvent ne pas protéger, et peuvent même être dangereux pour cellules saines dans certaines conditions. Il faut également garder à l'esprit que les ROS sont nécessaires aux cellules, où ils jouent des rôles importants, et servent la fonction essentielle pour maintenir le peroxyde ou tonus nucléophile régissant toutes les fonctions cellulaires. Composés phytochimiques à action redox (ou produits de leur transformation après absorption) sont éventuellement utilisées par les cellules pour provoquer des réponses adaptatives permettant

l'induction de défenses moléculaires ou le blocage de processus dangereux, qui peuvent être différents d'une cellule à cellule et des cellules saines aux cellules malignes.

I-6. 3. Utilisation de cactus en médecine traditionnelle

En médecine traditionnelle, *Opuntia ficus indica* a été utilisé pour le traitement des brûlures, plaies, œdèmes, hyperlipidémie, obésité et gastrite catarrhale. Les extraits alcooliques sont indiqués pour anti-inflammatoire, fins hypoglycémiques et antivirales. ^[8]

I-7. Etude phytochimique de la plante

I-7.1. Les flavonoïdes :

Le terme flavonoïde désigne une très large gamme des composés naturels appartenant à la famille des polyphénols, ils sont considérés comme des pigments quasiment universels des végétaux, souvent responsables de la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles. À l'état naturel les flavonoïdes se trouvent le plus souvent sous forme d'hétérosides. Du point de vue structurale, les flavonoïdes se répartissent en plusieurs classes de molécules, en effet plus de 6400 structures ont été identifiées.

Les flavonoïdes sont des dérivés benzo-y-pyranne. Leur structure de base est celle d'un diphenyle propane à 15 atomes de carbone (C6-C3-C6), constitué de deux noyaux aromatiques qui désignent les lettres A et B, reliés par un hétérocycle oxygéné, qui désigne la lettre C. ^[9]

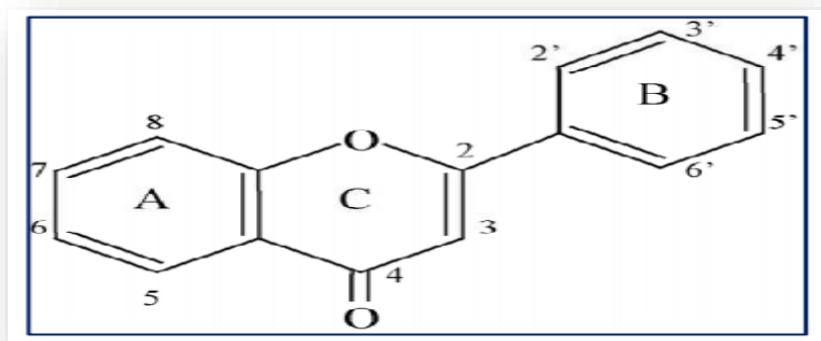


Figure 3: Structure de base des flavonoïdes .

I-7.2. Les alcaloïdes :

Le terme d'alcaloïde a été introduit par W.Meisner au début du XIXe siècle pour désigner des substances naturelles réagissant comme des bases, comme des alcalis.

Initialement définis comme des substances azotées, basiques, d'origine naturelle et de distribution restreinte, les alcaloïdes ont une structure complexe. Leur atome d'azote est inclus dans le système hétérocyclique et ils possèdent une activité pharmacologique significative ; pour certains auteurs, ils sont issus du seul règne végétal. Ils existent à l'état de sels et ils sont biosynthétiquement formés à partir d'un acide aminé. Les alcaloïdes existent rarement à l'état libre dans la plante, le plus souvent ils sont combinés à des acides organiques ou à des tanins. La constitution chimique des alcaloïdes est extrêmement variée ; le seul point commun est la présence d'un azote qui confère à la molécule un caractère basique plus ou moins prononcé. Cet azote est souvent intracyclique.

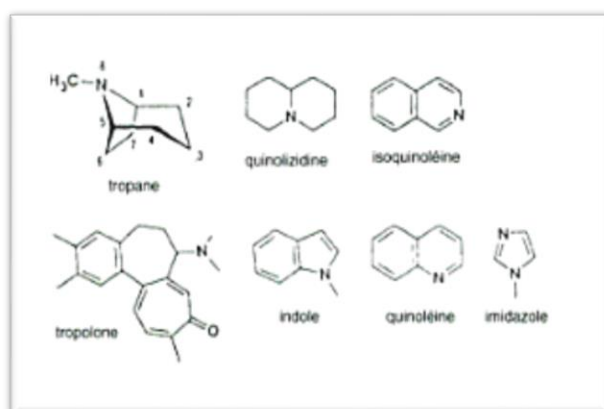


Figure 4: Quelques exemples de noyaux de base.

I-7.3. Les tanins

Les tanins sont des composés polyphénoliques, hydrosolubles, de masse moléculaire comprise entre 500 et 3000, ayant la propriété de tanner la peau, c'est-à-dire de la rendre imputrescible. Cette propriété est liée à leur aptitude à se combiner à des macromolécules (protéines, polysaccharides...).

Tous les organes végétaux peuvent en renfermer (racines, écorces, feuilles...), les tanins sont classés en deux groupes selon leur structure chimique : tanins hydrolysables et les tanins catéchiques.

La plupart des propriétés des tanins découlent de leur capacité à former des complexes avec les molécules, en particulier les protéines. Les tanins présentent des propriétés astringentes, antidiarrhéiques, antibactérienne, antifongiques. Certains présentent également des propriétés vitaminique P. Aussi sont utilisés en thérapeutique, dans le traitement des maladies du système veineux et capillaire. [9]

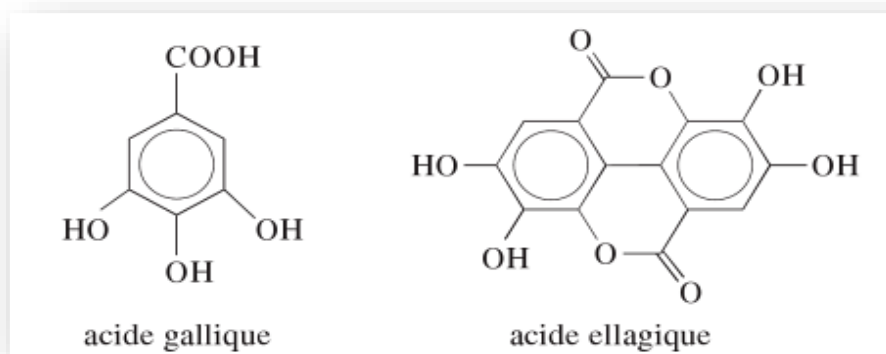


Figure 5: Tanins hydrolysables.

I-7.4. Les saponines

Les saponines constituent un vaste groupe d'hétérosides très fréquent chez les végétaux. C'est un groupe comprenant divers métabolites végétaux secondaires de faible poids moléculaire largement répandus dans le règne végétal. La structure chimique des saponines est constituée d'un groupe aglycone de nature triterpénoïdique ou stéroïdique et d'une ou plusieurs chaînes saccharidiques (glycosides). Ils sont caractérisés par leurs propriétés tensio-actives. Les saponines sont douées de propriété hémolytique marquée. Beaucoup de plantes à saponines sont utilisées traditionnellement pour leurs propriétés antitussives, analgésiques, immunomodulatrices ou cytoprotectrices. [9]

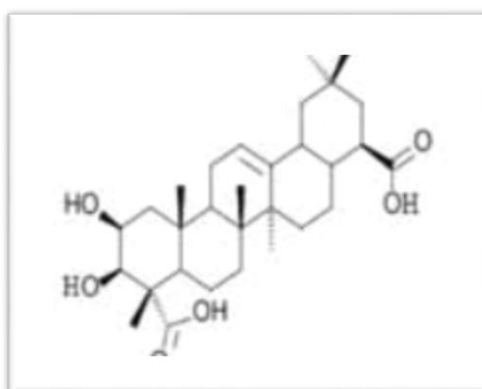


Figure 6 : Saponine triterpénoïde (acide médicagénique)

I-7.5. Les anthocyanes

Les anthocyanes (du grec *anthos*, fleur et *Kuanos*, bleu violet) terme général qui regroupe les anthocyanidols et leurs dérivés glycosylés. Les anthocyanines sont des flavonoïdes porteurs d'une charge sur l'oxygène de l'hétérocycle C. La structure de base des

anthocyanines est caractérisée par un noyau "flavon" généralement glucosylé en position C3. Ces molécules faisant partie de la famille des flavonoïdes et capables d'absorber la lumière visible, sont des pigments qui colorent les plantes en bleu, rouge, mauve, rose ou orange. Leur présence dans les plantes est donc détectable à l'oeil nu. A l'origine de la couleur des fleurs, des fruits et des baies rouges ou bleues, elles sont généralement localisées dans les vacuoles des cellules épidermiques, qui sont de véritables poches remplies d'eau. Si la coloration des fleurs et des fruits est leur rôle le plus connu, on trouve également les anthocyanes dans les racines, tiges, feuilles et graines. En automne, les couleurs caractéristiques des feuilles des arbres sont dues aux anthocyanes et aux carotènes qui ne sont plus masqués par la chlorophylle. ^[10]

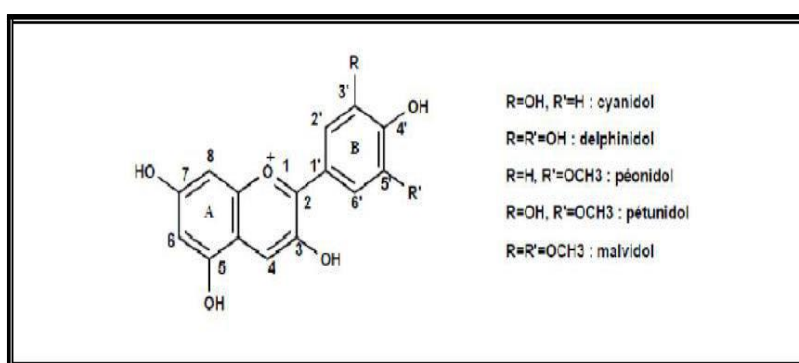


Figure 7: structure générale des anthocyanes (le cation flavylum).

I-7.6. Les terpènes

Les terpènes forment une classe d'hydrocarbures, produits par de nombreuses plantes, en particulier les conifères. Ce sont des composants majeurs de la résine et de l'essence de térébenthine produite à partir de résine. Les terpènes sont des dérivés de l'isoprène C₅H₈ et ont pour formule de base des multiples de celle-ci (C₅H₈)_n. On peut considérer l'isoprène comme l'un des éléments de construction préférés de la nature.

I-7.7. Les stérols

Ce sont des dérivés des phytostérols. Ces composés sont naturellement présents dans la fraction lipidique des plantes. Ils ne sont pas synthétisés par l'homme et l'animal, ils ne peuvent être apportés que par l'alimentation. Plusieurs études ont démontré que les phytostérols et les phytostanols réduisent l'absorption du cholestérol dans l'intestin grêle. L'exemple le plus courant de stérol est le : cholestérol .Leur structure générale est composée de 4 cycles dont les trois premiers 6 chaînons et le dernier à 5. ^[11]

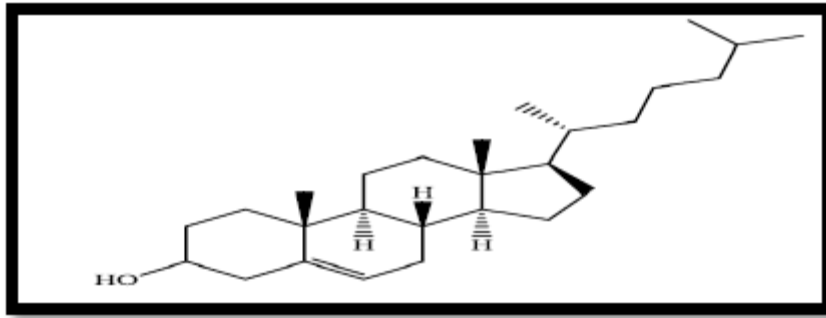


Figure 8 :structure des stérols .

I-7.8. Les leucoanthocyanes

Les leucoanthocyanidines ou flavane-3,4-diols sont des composés organiques incolores de la famille des flavonoïdes proches des anthocyanidines et des anthocyanes. Les leucoanthocyanidines sont des intermédiaires dans la biosynthèse des anthocyanidines dans les fleurs de *Matthiola incana*.^[11]

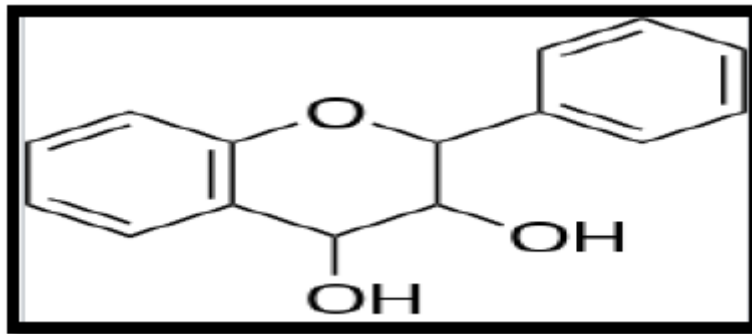


Figure 9: Structure des leucoanthocyanidines.

I-7.9. L'amidon

L'amidon (du latin *amylum*, non moulu) est un glucide complexe (polysaccharide) composé de chaînes de molécules de D-glucose. Il s'agit d'une molécule de réserve pour les végétaux supérieurs et un constituant essentiel de l'alimentation humaine.

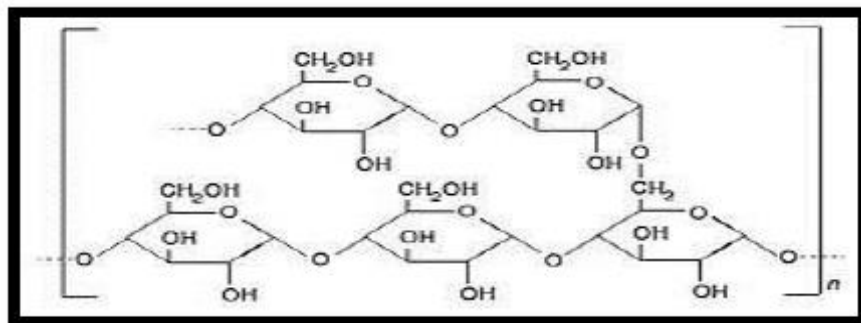


Figure 10 : Structure de l'amidon

I-7.10. Les Glucosides

Composé hétérosidique (c'est-à-dire constitué de sucre et d'autres substances) dont le sucre est un glucose. La partie non sucrée d'un hétéroside est communément appelé aglycone. ^[11]

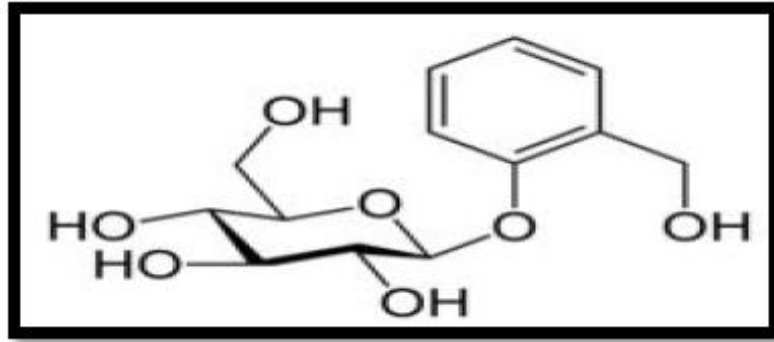


Figure 11 : structure des Glucosides.

II. Généralité sur les huiles essentielles

II-1. Définition

Les Huiles essentielles ou huiles aromatiques sont des produits obtenus à partir d'une matière première végétale, elles sont classées parmi les métabolites secondaires, leur synthèse et accumulation se font généralement au niveau des structures histologiques spécialisées, souvent localisées sur la surface de la plante. Ces huiles peuvent être stockées dans divers organes ; fleurs (origan), feuilles (citronnelle, eucalyptus), écorces (cannelier), bois (bois de rose, santal), racines (vétiver), rhizomes (acore), fruits (badiane) ou grains (carvi).

Les HE doivent leur nom à ce qu'elles sont très réfringentes, hydrophobes et lipophiles. Elles ne sont que très peu solubles ou pas du tout dans l'eau et on les retrouve dans le protoplasme sous forme d'émulsion plus ou moins stable qui tend à se collecter en gouttelettes de grosse taille. Par contre, elles sont solubles dans les solvants des lipides (acétone, sulfure de carbone, chloroforme, etc.) et, à l'inverse des glycérides, dans l'alcool. ^[9]

II-2. Les Structures chimique des huiles essentielles

Ce sont des mélanges complexes variables de constituants appartenant de façon quasiexclusive à deux groupes caractérisés par des origines biogénétique distinctes : le groupe des terpenoïdes d'une part et groupe des composés aromatiques dérivés du phénylpropane beaucoup moins fréquent d'autre part. Le poids moléculaire des composés est assez faible, généralement compris entre 150 et 200.

II-2.1. Les terpénoïdes

Dans cas des huiles essentielles, les terpénoïdes les plus volatils (masse moléculaire la moins élevées : monoterpènes et sesquiterpènes) sont les plus concernés. Porteurs de fonction dont le degré d'oxydation est variable, ils donnent naissance à des milliers de substances différentes.

a- Monoterpènes

Les carbures sont presque toujours présents. Ils sont acycliques, monocycliques ou bicycliques. Ils constituent parfois plus de 90 % de l'huile essentielle (citrus, térébenthine). Quand la molécule est optiquement active, les deux énantiomères sont le plus souvent présents dans des plantes différentes.

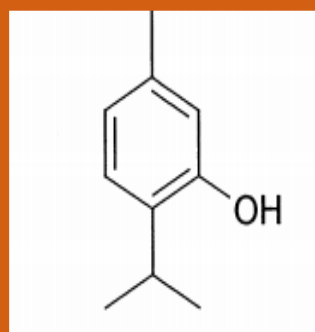
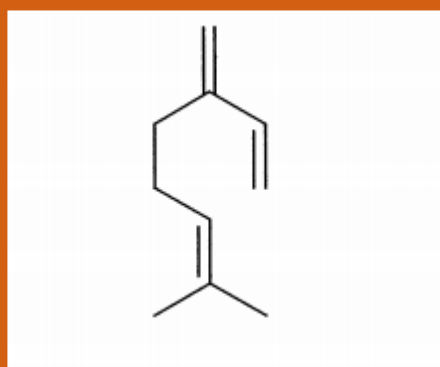


Figure 12 acyclique : myrcène.

Figure 13 monocyclique : thymol

b- Sesquiterpènes

L'allongement de la chaîne (fpp) accroît le nombre de cyclisations possibles. Ainsi plus d'une centaine squelettes différents a été décrit. ^[9]

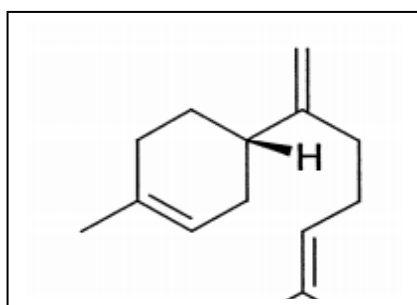


Figure 14 le bêta-bisabolène.

II-2.2. Compose aromatique

Dérivés du phénylpropane (C6-C3), ils sont beaucoup moins fréquents que les précédents. Un noyau aromatique est couplé à une chaîne de trois carbonées.

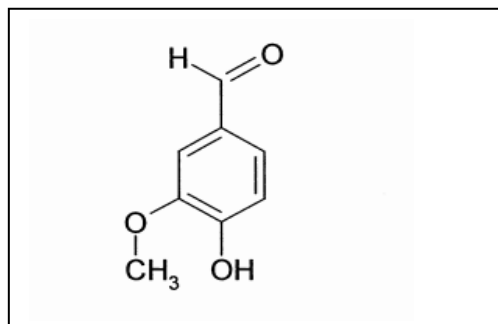


Figure 15 la vanilline.

II-2.3. Compose d'origines diverses

Lors de la préparation des huiles essentielles, certains composés aliphatiques, de faible masse moléculaire, sont entraînés lors de l'hydrodistillation (carbures, acides, alcools, aldéhydes, esters) Les différents composés sont assez stables aux températures ambiantes. ^[9]

II-3. Localisation des huiles essentielles

Les huiles essentielles peuvent être stockées dans tous les organes de la plante, par exemples: dans les sommités fleuries (menthe, lavande) les feuilles (eucalyptus, laurier) les rhizomes (gingembre) les fruits (agrumes, badiane, anis), les racines (vétiver), les graines (muscades), bien que cela soit moins habituel dans des écorces (cannelier). Elles sont élaborées par des glandes sécrétrices qui se trouvent sur presque toutes les parties de la plante. Elles sont sécrétées au sein du cytoplasme de certaines cellules ou seras semblent sous formes de petites gouttelettes comme la plupart des substances lipophiles.

La synthèse et l'accumulation des huiles essentielles sont généralement associées à la présence des structures histologique spécialisés, souvent localisée sur ou à proximité de la surface de la plante qui sont : cellules à huiles essentielles de Lauraceae, les poils sécréteurs des Laminaceae, poches sécrétrices des Myrtaceae, des Rutaceae, et les Laminaceae, et les canaux sécréteurs qui existent dans de nombreuses familles. Il est intéressant de remarques que les organes d'une même espèce peuvent renfermer des huiles essentielles de composition différente selon la localisation dans la plante. ^[12]

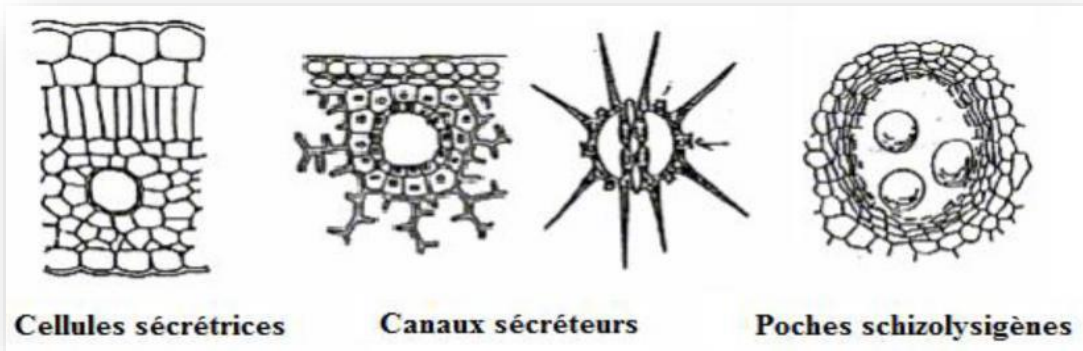


Figure 16 Quelques organes sécréteurs d'huiles essentielles.

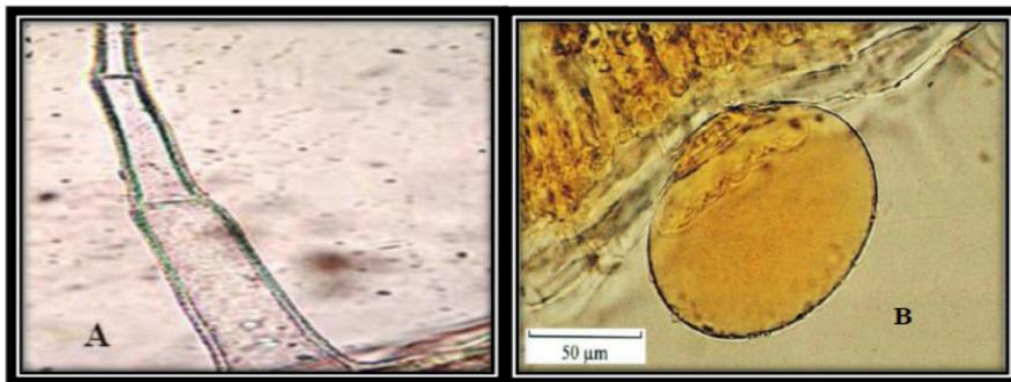


Figure 17 (A): Diversité des structures de sécrétion des huiles essentielles, poil sécréteur).

(B): illustration schématique du développement de la glande productrice d'huile essentielle.

II-4. Propriétés et caractéristiques des huiles essentielles

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

- Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles fixes, les émulsifiants et dans la plupart des solvants organiques, et peu solubles dans l'eau à laquelle, toutefois, elles communiquent leur odeur.
- Leur point d'ébullition varie de 160°C à 240°C.
- Leur densité est généralement inférieure à celle de l'eau, elle varie de 0,75 à 0,99 (les huiles essentielles de saffron, de girofle ou de cannelle constituent des exceptions).
- Elles ont un indice de réfraction élevé.
- Elles ont des dextrogyres ou lévogyres, rarement inactives sur la lumière polarisée.

- Elles dissolvent les graisses, l'iode, le soufre, le phosphore et elles réduisent certains sels.
- Ce sont de parfums, et sont une conservation limitée.
- Sont très altérables et sensibles à l'oxydation (mais ne rancissent pas).
- Ce sont des substances de consistance huileuse, plus ou moins fluides, très odorantes et volatiles.
- A température ambiante, elles sont généralement lipides, incolores.
- Ce sont des produits stimulants, employés à l'intérieur, comme à l'extérieur du corps, quelquefois purs, généralement en dissolution dans l'alcool ou un solvant adapté. ^[12]

II-5. Le mode d'extraction des huiles essentielles

Il existe plusieurs modes d'extraction des huiles essentielles comme la distillation, l'hydrodistillation, la percolation, l'expression qui peuvent faire évoluer la composition de l'huile essentielle du cactus. Deux procédés sont principalement employés et font l'objet d'une monographie à la pharmacopée.

II-5.1. Hydro-distillation

L'hydro-distillation reste le moyen le plus employé pour produire les huiles essentielles. La méthode d'extraction des huiles essentielles la plus simple est l'hydro-distillation. Elle consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau mis à ébullition. Les composés volatils contenus dans les cellules diffusent à travers les parois cellulaires (hydro diffusion) sous l'action physique qu'exerce le gonflement de la matière végétale (phénomènes d'absorption d'eau ou osmotique), *via* la pression interne et l'action chimique de l'eau. Une fois diffusée en dehors des cellules, l'huile forme avec l'eau un système liquide vapeur. La non-miscibilité des deux liquides confère au mélange la propriété d'avoir une température d'ébullition inférieure aux températures d'ébullition des deux liquides purs. Cette caractéristique explique la volatilisation des composés des huiles essentielles à une température d'environ 100°C. Une fois vaporisées, les composés sont transportés par le flux de vapeur d'eau refroidi plus loin et condensés dans un essencier ou un vase florentin. Lors de la décantation, la différence de densité entre l'eau et les composés aromatiques entraîne la formation d'une phase aqueuse et d'une phase organique: l'huile essentielle. ^[13]



Figure 18 Montage d'hydro-distillation

II-5.2. Entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles. A la différence de l'hydrodistillation, cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter.

De la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au dessus d'une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle ». Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique. L'hydrodiffusion est une variante de l'entraînement à la vapeur. ^[14]

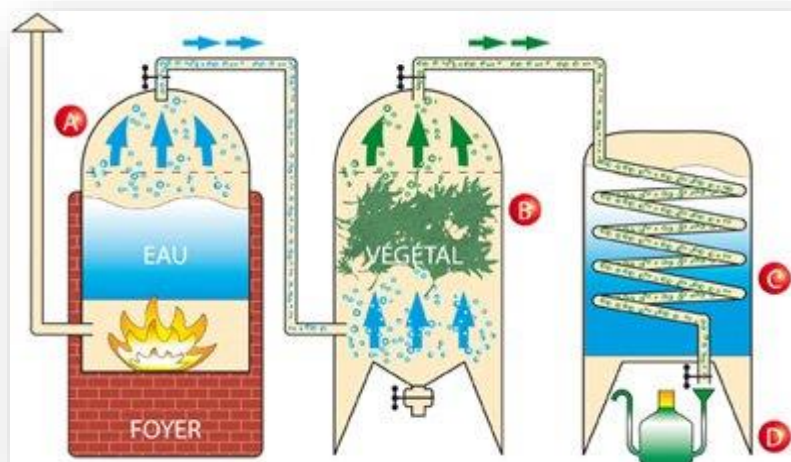


Figure 19 Distillation à la vapeur d'eau

II-5.3. Expression à froid

Les huiles essentielles de fruits d'hespéridés ou encore d'agrumes ont une très grande importance dans l'industrie des parfums et des cosmétiques. Cependant ce sont des produits fragiles en raison de leur composition en terpènes et aldéhydes. C'est pourquoi, spécifiquement pour cette catégorie de matière première, est utilisé un procédé totalement différent d'une distillation classique, qui est l'expression à froid. Le principe de cette technique est basé sur la rupture ou la dilacération des parois des sacs oléifères contenues dans l'écorce des fruits et sur la pression du contenu de ces sacs sur les parois. ^[14]



Figure 20 presse hydraulique pour la méthode d'expression à froid

II-5.4. Distillation « sèche »

La distillation « sèche », aussi appelée distillation destructive, est utilisée pour la séparation des produits chimiques liquides contenus dans des matériaux solides. On peut ainsi obtenir, à partir du bois, par calcination, de la créosote (mélange de phénols), de l'alcool méthylique et de nombreux autres produits. Un avantage certain au niveau de la qualité, Les rendements extrêmement faibles.

II-5.5. L'extraction par solvants

La technique d'extraction par solvant, consiste à placer dans un extracteur un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique. Le produit ainsi obtenu est appelé « concrète ». Cette concrète pourra être par la suite brassée avec de l'alcool absolu, filtrée et glacée pour en extraire les cires végétales. Après une dernière concentration, on obtient une « absolue ».

- Les rendements sont généralement plus importants par rapport à la distillation.
- L'intervention de solvants organiques qui peut entraîner des risques d'artéfacts et des possibilités de contamination de l'échantillon par des impuretés parfois difficile à éliminer.
- Le choix du solvant : le méthanol, l'éthanol, l'éther de pétrole ou encore le dichlorométhane.
- Cette technique d'extraction a été récemment combinée aux micro-ondes et aux ultra-sons.

L'extraction par solvant organique volatil reste très pratiquée. Les solvants les plus utilisés à l'heure actuelle sont l'hexane, cyclohexane, l'éthanol moins fréquemment le dichlorométhane et l'acétone. [14]

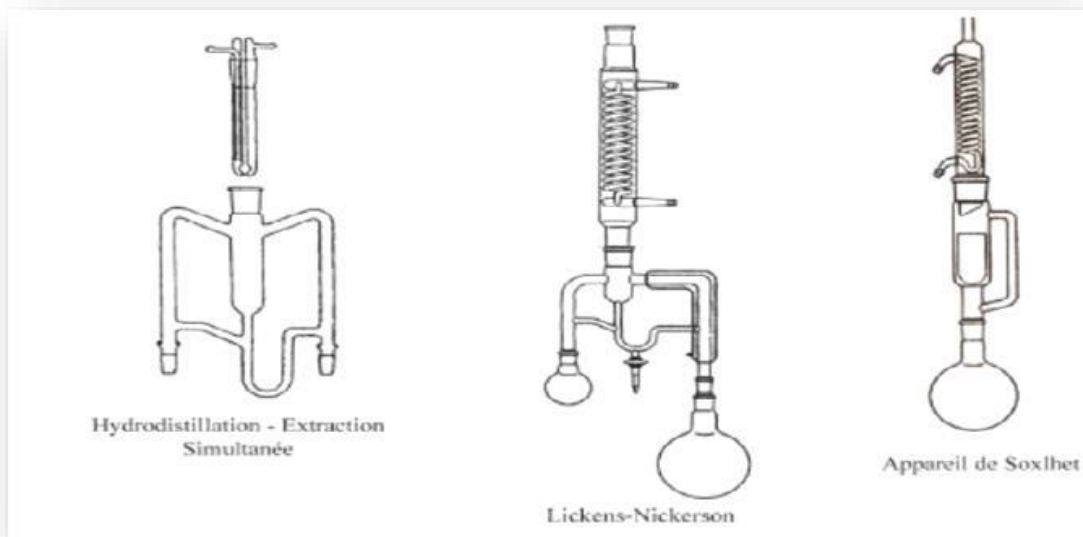


Figure 21 les différents types d'extraction par solvants volatils.

II-6. Paramètres influençant la composition quantitative et qualitative des huiles essentielles

Les huiles essentielles présentent une très grande variabilité, tant au niveau de leur composition, qu'au plan du rendement des plantes d'origine. Cette variabilité est fondamentale car les activités biologiques qui découlent des huiles essentielles peuvent être très différentes. Cette variabilité peut s'expliquer par différents facteurs d'origine intrinsèque, spécifiques du bagage génétique de la plante ou extrinsèque, liés aux conditions de croissance et de développement de la plante.

II-6.1. Facteurs intrinsèques :

Une huile essentielle doit avant tout autre chose être rapportée au matériel botanique d'où elle est issue pour éviter toutes dénominations trompeuses du matériel végétal. L'influence du stade végétatif, l'organe de la plante, les hybridations, les facteurs de mutation, la polyploïdie et le polymorphisme chimique « chimiotypes ou formes physiologiques » sont les principaux facteurs intrinsèques qui influencent la composition et le rendement des huiles essentielles.

II-6.2. Facteurs extrinsèques

Les conditions environnementales influencent aussi la composition des huiles essentielles. La température, la quantité de lumière, la pluviométrie et les conditions édaphiques représentent autant de causes potentielles de variations de la composition chimique d'une plante aromatique donnée. Il n'y a pas eu mal des travaux ayant mis en évidence l'influence de l'origine géographique de la matière première, les conditions culturales telles que la date de semis, la date de récolte, les traitements phytosanitaires, l'emploi d'engrais, ainsi que les techniques de récolte influencent aussi la composition et le rendement des huiles essentielles.

L'instabilité des constituants des huiles essentielles explique que la composition du produit obtenu par hydrodistillation soit, le plus souvent, différente de celle du mélange initialement présent dans les organes sécréteurs du végétal. Au cours de l'hydrodistillation, l'eau, l'acidité et la température peuvent induire l'hydrolyse des esters mais aussi des réarrangements, des isomérisations, des racémisations, des oxydations, etc. La méthode d'extraction et l'état du matériel végétal influent aussi sur la composition et le rendement des huiles essentielles. Il faut aussi signaler que le stockage des matières premières avant distillation peut également influencer la composition et le rendement des huiles essentielles.^[15]

II.7. Toxicité des huiles essentielles

Les plantes aromatiques et leurs huiles essentielles sont utilisées depuis la nuit des temps dans des applications aussi multiples que variées. Cela ne signifie pas pour autant qu'elles sont inoffensives ou qu'une automédication sans mesure ne présente aucun risque. Il est donc capital de connaître la toxicité de ces substances très actives pour bénéficier pleinement de leurs superbes propriétés et non pour subir les effets secondaires ou toxiques liés à un mauvais usage.

II.7.1. Huiles essentielles dermo-caustiques

Les huiles essentielles riches en phénols, aldéhydes aromatiques et terpéniques sont irritantes pour la peau et les muqueuses. Il faudra toujours les diluer avec une huile végétale (20% d'huile essentielle maximum dans 80% d'huile végétale) et les appliquer sur des surfaces corporelles bien localisées . Ce principe de dilution prévaudra pour toutes applications d'huiles essentielles sur les peaux sensibles.

II.7.2. Huiles essentielles allergisantes

Les lactones sesquiterpéniques, l'aldéhyde cinnamique, les phénylpropanoïdes et les peroxydes sont les principales molécules responsables de phénomènes allergiques dont le risque varie évidemment avec le terrain du patient. Certaines huiles essentielles seront bannies. Même les huiles essentielles qui sont censées combattre les réactions prurigineuses allergiques peuvent, après un usage sur de très longues périodes, provoquer des réactions allergisantes chez le patient hypersensible. Cela confirme le fait qu'une huile essentielle ne doit pas être utilisée à longueur d'année sous peine de voir un jour ou l'autre une réaction d'intolérance.

II.7.3. Huiles essentielles hépato-toxiques

Les phénols à haute dose et sur une durée prolongée peuvent altérer les hépatocytes. Le plus toxique étant le carvacrol. Les pyrannocoumarines (Ammi visnaga) sont aussi hépatotoxiques. Les doses fortes doivent être utilisées au maximum dix jours. Pour des traitements plus longs, seules des doses faibles sont à envisager. Il faut d'ailleurs associer des huiles essentielles hépatoprotectrices.

En effet, l'estragole devient un agent carcinogène génotoxique à partir d'une certaine dose. Il faudrait 100kg d'estragon pour provoquer des lésions hépatiques soit 200 grammes d'huiles essentielles.

II.7.4. Huiles essentielles néphrotoxiques

L'absorption orale d'huiles essentielles riches en monoterpènes sur de longues périodes peut enflammer et détériorer, à terme, les néphrons. La prudence s'impose pour l'absorption de ces huiles essentielles. ^[16]

II-8. La production mondiale des huiles essentielles

Environ 150 huiles essentielles sont couramment commercialisées contre 300 il y a 50 ans. La première huile essentielle mondiale en tonnage est l'huile essentielle d'orange, laquelle est un sous-produit de la production du jus d'orange puisqu'extraite de la peau d'orange par pression à froid. Elle est produite à hauteur de plus de 50 000 tonnes, principalement issue du Brésil et de la Floride, représentant à eux deux près de 90 % du volume total commercialisé. Vient ensuite la menthe (*Mentha arvensis*) dont la production est estimée à 32 000 tonnes, puis les huiles essentielles d'eucalyptus (4 000 tonnes), de menthe poivrée. Quant à l'huile essentielle de lavandin, produit typiquement français, elle se trouve à la dixième place des huiles essentielles les plus produites dans le monde (1 000 à 1 200 tonnes). La production mondiale d'huiles essentielles a récemment été estimée à plus de 110 000 tonnes. Néanmoins, les trois huiles essentielles les plus vendues dans le monde représentent près de 90 % de ce volume total, avec deux grands groupes : les agrumes et les menthes (cf. l'histogramme). Le Brésil est le premier producteur mondial d'huiles essentielles en termes de volumes, le deuxième étant vrai semblablement l'Inde pour sa production d'huile essentielle de menthe développée notamment au nord de Delhi. L'Inde a d'ailleurs repris le leadership de cette production au détriment de la Chine. L'eucalyptus, produit majoritairement en Chine, fait aussi partie d'un des produits majeurs de l'industrie de la parfumerie, utilisé surtout en parfumerie fonctionnelle. ^[17]

Chapitre II

Généralité sur la corrosion des métaux



I.1. Définition de l'acier

Le mot acier à l'origine, désignait les alliages de fer contenant 0.10% à 1.70% de carbone, forgeables, susceptibles de durcir par trempe. Les atomes de carbone plus volumineux (rayon 0.077nm) que les interstices existant entre les atomes de fer, distordent le réseau de fer. En plus d'autres effets, cette distorsion change la dureté de l'acier. Lorsque le carbone forme avec le fer une solution solide la dureté de l'acier augmente. Cette définition a été élargie récemment aux variétés plus pauvres en carbone. [18]

I.2. Composition chimique de l'acier

Les aciers sont des alliages de fer et de carbone dont la teneur en carbone est inférieure à 2% (C < 2%) outre le fer et le carbone qui en sont les éléments principaux rentrant dans sa composition, un acier ordinaire contient principalement du silicium ; du manganèse, du soufre et du phosphore. [19]

I-3. Classifications de l'acier

Les aciers peuvent être classifiés selon

- La composition, telle que le carbone, faiblement allié, ou les aciers inoxydables...
- Les méthodes de fabrication, telles que le four Thomas, processus de base de l'oxygène, ou méthodes de four électrique.
- La méthode de finition, telle que le laminage à chaud ou laminage à froid
- La forme de produit, telle que la barre, le plat, la feuille, la bande, la tuyauterie, ou la forme structurale.
- L'utilisation des désoxydants, telle que l'acier calmé, semi calmé, couvert, ou bordé
- La microstructure, telle que de ferrite, perlitique, et martensitique.....
- Le niveau exigé de force, comme indiqué dans des normes d'ASTM. [20]

I.3.1. Acier faiblement allié

Tableau 1 : la composition chimique d'acier faiblement allié.

Acier	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	Cu	V	N ₂	
Aciers faiblement alliés	1	0,10	0,49	0,35	0,007	0,003	0,14	2,01	0,02	0,88	0,03	0,15	0,0074
	2	0,09	0,49	0,27	0,008	0,004	0,07	1,86	0,34	1,02	0,03	0,14	0,0060
	3	0,09	0,48	0,31	0,008	0,004	0,95	2,02	0,28	0,16	0,04	0,15	0,0088
	4	0,09	0,47	0,32	0,008	0,004	0,87	1,32	0,27	0,55	0,04	0,15	0,0077
	5	0,07	0,49	0,37	0,010	0,005	0,44	1,45	0,25	0,73	0,05	0,15	0,0068
	6	0,07	0,50	0,30	0,009	0,003	0,49	1,95	0,32	0,85	0,04	0,15	0,0090
Référence	7	0,18	1,52	0,35	0,023	0,018	0,03	0,18	0,03	0,06	0,01	0,01	0,005

I.3.2 Les aciers à faible teneur de carbone (%C < 0.25%)

Ces aciers sont produits en grande quantité et à moindre coût et se caractérisent par une grande ductilité et une grande ténacité mais une faible résistance.

Ils sont généralement renforcés par écrouissage (amélioration de la résistance et de la dureté par déformation plastique). Leur résistance à la traction se situe entre 415 et 550 MPa et leur allongement à la rupture peut atteindre 25 %. Par ailleurs, ils peuvent être facilement usinés et soudés. On les trouve dans diverses applications (éléments de construction tels que les poutres, les profilés, les cornières, carrosserie de voitures, boîtes de conserve,).

I.3.3. Les aciers à moyenne teneur de carbone (0.25% à 0.6% de C)

Ces aciers offrent de meilleures combinaisons résistance-ductilité lorsqu'ils sont traités thermiquement (austénisation, tempe, revenu et recuit). L'apport d'éléments d'addition tels que le chrome, le nickel et le molybdène facilitent ces traitements. Ces aciers sont utilisés dans la fabrication de vilebrequins, d'engrenages, de roues et voies ferrés et autres pièces de structures qui nécessitent de grandes résistances et ductilité.

L'austénisation consiste à chauffer au cours de l'élaboration l'alliage à une température comprise entre 750 et 900°C pour obtenir la structure austénite CFC (ou fer gamma) .

I.3.4. Les aciers à forte teneur de carbone (0.6% à 1.4% de C)

Ils sont caractérisés par une grande dureté, une grande résistance et une faible ductilité. Etant résistant à l'usure, ils sont, utilisés dans la fabrication d'outils de coupe, des lames de scies et de matrices. On associe souvent à ces aciers des éléments d'addition tels que le chrome, le vanadium et le tungstène afin d'obtenir des composés de carbures pour améliorer leur dureté.

I.3.5. Aciers fortement alliés

Pour ces aciers, un élément au moins atteint une teneur de 5% de carbone, parmi ces aciers on trouve les aciers rapides pour la confection des outils de coupe et les aciers inoxydables. ^[20]

I.3.6. Les aciers inoxydables

Aujourd'hui, nous avons un extraordinaire développement des aciers inoxydables, cela est dû en grande partie à la disponibilité des éléments métalliques entrant dans leur composition, c'est-à-dire le chrome, le nickel le molybdène et le manganèse, ce dernier pouvant être utilisé comme substitut au nickel. Un métal est dit inoxydable s'il résiste bien à l'action de l'atmosphère à divers degrés d'humidité et de salinité, à des attaques chimiques (acides, bases, sels, tout autre agent de corrosion).

Dans de nombreuses applications devenues de plus en plus sévères en termes de corrosion, on a dû substituer des aciers spéciaux et alliés à l'acier ordinaire. Les aciers réfractaires sont destinés à travailler à chaud (températures supérieures à 550°C), dans des milieux agressifs tels que les milieux oxydants de toute nature (présence d'oxygène, soufre...), réducteurs (hydrogène), les métaux et sels fondus etc. La température de fonctionnement élevée nécessite, de plus, une bonne tenue mécanique à chaud, en particulier une bonne résistance au fluage. La plupart de ces aciers réfractaires sont des aciers inoxydables dont les propriétés sont améliorées par des additions de molybdène, titane, niobium, etc.

Les aciers inoxydables comprennent un ensemble de familles d'alliages métalliques qui contiennent tous du fer et du chrome : c'est essentiellement le chrome qui confère aux aciers une bonne résistance à la corrosion par formation en extrême surface d'une très fine couche d'oxyde de chrome non poreuse. Suivant leur teneur en chrome dont le seuil minimal est de 13% et les traitements métallurgiques qu'ils ont subis, ils présentent un large éventail de propriétés. Entre autre on distingue :

a- Aciers martensitiques

Leur teneur en chrome ne dépasse pas 17% et leur teneur en carbone, qui est fonction de la teneur en chrome peut atteindre 1.1%.

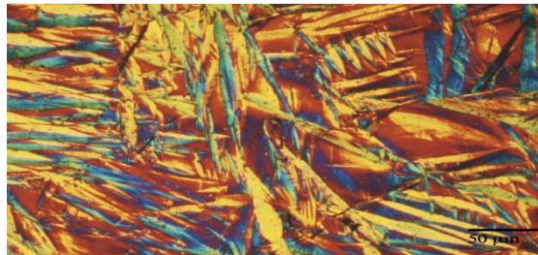


Figure 22 Acier martensitique .

b- Aciers ferritiques

Leur teneur en carbone est faible (inférieure à 0.08 %). Un acier qui contient plus de 12 % de chrome demeure ferritique à toutes les températures ; il ne peut plus prendre la trempe martensitique. Ils peuvent contenir entre 12 et 30 % de chrome. Ils sont aux chauffages sensibles au grossissement des grains, ce qui entraîne une dégradation de leur ductilité et de leur ténacité. ^[20]



Figure 23 acier ferritique.

c- Aciers austénitiques

Malgré les progrès incontestables réalisés, en matière de ductilité et de ténacité, par les aciers inoxydables ferritiques, les aciers inoxydables austénitiques du type Fe-Cr-Ni représentent encore 80 % du marché mondial. Comme le nickel est un élément gammagène, il a tendance à stabiliser l'austénite. Selon leurs teneurs en chrome, en nickel et en carbone, certains aciers peuvent conserver une structure austénitique (CFC). L'addition de nickel élément gammagène, en quantité suffisante permet à l'acier de conserver sa structure austénitique à la température ambiante. Dans de nombreux milieux, leur résistance à la corrosion est remarquable, ainsi d'ailleurs que les propriétés mécaniques et leur formabilité. De par leur structure (CFC), ils ne présentent aucune transition ductilefragile; on peut donc les utiliser à très basse température (transport et stockage de gaz liquéfiés, par exemple). Finalement, leur résistance à la corrosion et à l'oxydation permet leur emploi à haute température (jusqu'à 900 ou 1000°C, selon les nuances). A ces propriétés, il faut ajouter une excellente soudabilité opératoire et métallurgique, ce qui facilite la mise en oeuvre. ^[20]

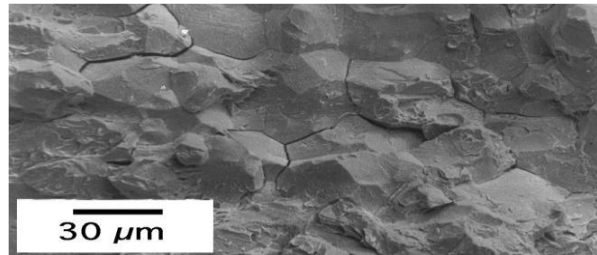


Figure 24 Acier austénitique.

I.3.7. Les aciers des pipelines

Les aciers au carbone sont les plus utilisés dans la construction des pipelines. En raison de leur faible coût, la maîtrise des techniques de leur élaboration et leur production ils sont largement employés dans le secteur de l'énergie, comme les plateformes de forage, le transport du pétrole ou du gaz naturel par le biais de gazoducs ou d'oléoducs. Ces aciers sont habituellement de nuances telles que X60, X65, X52, X70 etc...

Tableau 2 : composition chimique des aciers pour pipelines norme API

Normes	Acier	Composition Chimique%							
		C	M _n	P	S	S _i	V	N _b	T _i
API 5L	L210ou A	≤ 0.22	≤0.90	≤0.030	≤0.030	-	-	-	-
	L245ou B	≤ 0.28	≤1.20	≤0.030	≤0.030	-	-	-	-
	L290 ou X 42	≤ 0.28	≤1.30	≤0.030	≤0.030	-	-	-	-
	L320 ou X 46	≤0.28	≤1.40	≤0.030	≤0.030	-	-	-	-
	L360 ou X52	≤0.28	≤1.40	≤0.030	≤0.030	-	-	-	-
	L390 ou X 56	≤0.28	≤1.40	≤0.030	≤0.030	-	-	-	-
	L415 ou X 60	≤0.24	≤1.40	≤0.030	≤0.030	-	-	-	-
	L245 R ou BR	≤0.24	≤1.20	≤0.025	≤0.015	0.40	-	-	0.04
	L290RouX4R	≤0.24	≤1.20	≤0.025	≤0.015	0.40	0.06	0.05	0.04
	L245N or BN	≤0.24	≤1.20	≤0.025	≤0.015	0.40	-	-	0.04
	L290NouX42N	≤0.24	≤1.20	≤0.025	≤0.015	0.40	-	0.05	0.04
	L320NouX46N	≤0.24	≤1.40	≤0.025	≤0.015	0.40	0.06	0.05	0.04
	L360NouX52N	≤0.24	≤1.40	≤0.025	≤0.015	0.45	0.07	0.05	0.04
	L390NouX5N	≤0.24	≤1.40	≤0.025	≤0.015	0.45	0.10	0.05	0.04
	L415NouX6N	≤0.24	≤1.40	≤0.025	≤0.015	0.45	0.10	0.05	0.04

I.4.Influence spécifique des éléments d'addition

Les principaux éléments d'addition du fer sont : le carbone, le chrome, le nickel. Le tungstène, le molybdène, le vanadium, le manganèse, l'aluminium, le silicium, le titane, le niobium, l'azote... ; ils ont une influence significative sur les caractéristiques.

Modification du domaine de stabilité d'Austénite. Certains éléments, comme le carbone, le nickel et le manganèse élargissent le domaine de stabilité de l'austénite et abaissent les températures de transformations. Avec des teneurs en nickel ou en manganèse suffisamment élevées, l'acier présente, même à la température ambiante, une structure austénitique (additions de plus de 20% de nickel ou de plus de 10 % de manganèse) Ces éléments sont dits gammagènes. D'autres éléments, par contre dits alphagènes rétrécissent le domaine de stabilité de l'austénite et élèvent les températures de transformations on retrouve là, entre autres, Cr, Mo, Ti, W, V, Nb et Si.

La tendance des éléments d'addition à se substituer en parue aux atomes de fer de la cémentite Fe₃C (cas du manganèse) ou à former des carbures spécifiques (MC). Citons dans l'ordre croissant d'affinité pour le carbone : Cr, W, Mo, V, Ti, et Nb. Par contre Si et Ni ne forment pas de carbures et se retrouvent en solution dans la ferrite. La présence des carbures autres que la cémentite est souvent souhaitable dans les aciers, car ils augmentent la résistance à l'usure et la tenue à chaud. Toutefois, à cause de la stabilité de ces carbures à haute température, il est souvent difficile de les mettre entièrement en solution dans l'austénite sans provoquer un grossissement des grains, qui est toujours préjudiciable aux propriétés des pièces trempées. [20]

II-1. Définition de la corrosion

la définition officielle de la corrosion, est la suivante : « interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs ».

La corrosion est, donc, la destruction chimique ou électrochimique des matériaux métalliques par leur environnement. C'est, en fait, le phénomène suivant le quel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate... plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés. La corrosion peut être sèche (dans l'air) ou humide (dans l'eau). Notre étude porte en particulier sur la corrosion humide, dont il existe plusieurs formes : uniforme ou localisée. [21]

II-2. Dégradation par corrosion dans les pipelines

La corrosion des pipelines, le métal est de l'acier. La corrosion de ce dernier est un phénomène naturel et courant, où les molécules de fer sont transformées en des formes d'hydroxydes ferreux. Le processus de la corrosion peut être décomposé en deux réactions: anodique et cathodique.

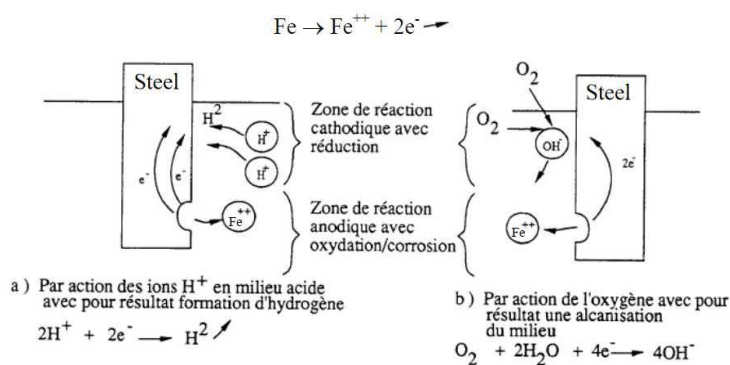
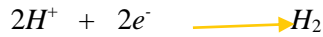


Figure 25 : Schéma simplifié du processus de corrosion (Destruction de l'équilibre par réaction du milieu).

La réaction anodique est représentée par:



La réaction cathodique est dépendante de l'environnement. À titre d'exemple, le dégagement d'hydrogène est caractérisé par:



Une autre réaction cathodique est la réduction de l'oxygène dans les solutions neutres, alcalines :



Dans le domaine du transport des hydrocarbures par canalisation, les conduites sont souvent enterrées et ainsi exposées à la corrosion interne et externe favorisant des pertes importantes de métal réduisant la durée de vie de ces dernières. [22]

II-3. Les types de corrosion

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut déterminer le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

II-3.1 Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (gaz d'O₂, gaz H₂S et gaz CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température.

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl₄) peut être considérée comme une corrosion chimique.

Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides.

II-3.2 Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs.

II-3.3 Corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique qui produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosifs qui existants dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts

électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique).

L'existence de ces hétérogénéités, soit dans le métal ou dans le réactif, détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H_2O , H_2 ... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire. ^[23]

II-4. Différentes formes de corrosion

On rencontre régulièrement certains types de corrosion, on peut les classer comme suit :

II-4.1. La corrosion uniforme

La corrosion uniforme constitue la dissolution quasi uniforme de tous les points constitutifs de la surface d'un matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. La conséquence de la corrosion uniforme est une diminution régulière de l'épaisseur par opposition aux différentes formes de corrosion localisée que nous examinerons dans les paragraphes suivants.

La corrosion uniforme se rencontre le plus fréquemment lorsque l'alliage métallique est en contact avec des acides tels que : l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc.



Figure 26 - La corrosion uniforme

II-4.2. La corrosion galvanique

Elle est appelée aussi corrosion bimétallique est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.



Figure 27 - La corrosion galvanique

II-4.3. La corrosion caverneuse

Cette corrosion est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. ^[22]



Figure 28 - La corrosion caverneuse.

II-4.4. La corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui précipité lors d'un traitement thermique.



Figure 29 - La corrosion intergranulaire

II-4.5. La corrosion sélective

La corrosion sélective est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse. [22]



Figure 30 - La corrosion sélective

II-4.6. La corrosion érosion

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.



Figure 31 - Corrosion érosion

II-4.7. La corrosion sous contrainte

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



Figure 32 - La corrosion sous contrainte

II-4.8. La corrosion par piqures

Elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

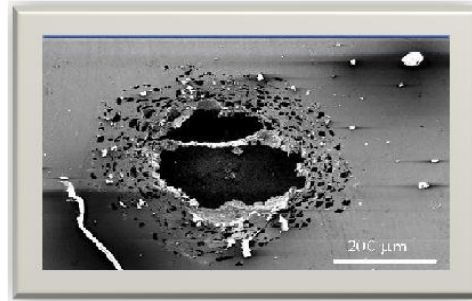


Figure 33 - La corrosion par piqures.

II-4.9. La biocorrosion

La biocorrosion, appelée encore corrosion bactérienne, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un biofilm. [22]

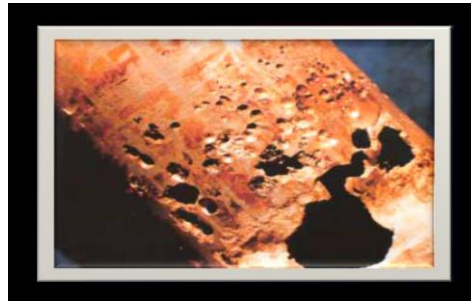


Figure 34 - La biocorrosion

II-5. Facteurs de la corrosion

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

II-5.1. Facteurs définissant le mode d'attaque (facteurs liés au milieu)

Ces facteurs sont : la concentration du réactif oxydant, la teneur en oxygène et autre gaz dissous, la résistivité du milieu, l'acidité du milieu, la température, la pression, la présence de bactéries et la vitesse d'écoulement. [13]

II-5.2. Facteurs liés au métal

Parmi les facteurs liés au métal sous; on cite l'homogénéité du métal, les impuretés dans le métal, le nombre de coordination, la noblesse du métal, la tendance à la passivation, les contraintes résiduelles internes et la nature du produit de corrosion.

II-5.3. Facteurs dépendants du temps

En fin, les facteurs dépendant du temps sont les suivants : la fatigue, la modification des dépôts protecteurs et la dégradation des revêtements protecteurs.

II.5.4. Autres facteurs

a- Effet de la température

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

b- Effet de l'acidité

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

Tous ces facteurs ont une influence directe sur la teneur d'un matériau donné, dans un milieu donné. La compréhension du phénomène de corrosion fait appel donc à plusieurs disciplines : l'électrochimie, la thermodynamique, la cinétique, et la métallurgie. ^[13]

III. Protection par inhibiteurs de corrosion

III-1. Généralités

Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Cet inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques: abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physiques, être efficace à faible concentration, être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation. Comme les normes européennes sont très strictes en ce qui concerne la toxicité, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celles-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique, son prix est aussi très important. Mais en tous les cas le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques est basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action. ^[23]

III-2. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ». Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition).

A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène= scavengers). Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).^[24]

III-3. Domaines d'utilisations

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application: le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)l'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, etc. les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anti corrosion des métaux.

III-4. Types d'inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés en quatre (04) groupes :

A. Inhibiteur de passivation :

comme les chromates ou nitrites, ce sont des inhibiteurs anodique, qui favorisent la passivation du métal.

B. Inhibiteur de précipitation :

comme les polyphosphates les silicates, ou le sel de zinc. Ces produits permettent de former une couche protectrice de sels à la surface métallique, leur action est assez lente.

C. Inhibiteur de réduction :

comme le sulfite ou l'hydrazine, ces inhibiteurs sont cathodiques et leur action se traduit par l'élimination de l'agent oxydant, ils sont généralement rapide surtout s'ils contiennent un catalyseur (sel de cobalt).

D. Inhibiteur d'absorption :

comme les aminés, les imidazolines, ces molécules protègent l'acier de la corrosion en formant avec la surface métallique une liaison chimique (chimisorption) c'est une chaîne hydrocarbonée, hydrophobe qui protège le métal de l'eau et donc de la corrosion. Cette classe d'inhibiteur s'est révélée particulièrement adaptée aux effluents pétroliers. [25]

III-5. Les classes d'inhibiteur

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux);
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques anodiques ou mixtes);
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

III-5.1. Nature des molécules de l'inhibiteur

a- Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour les raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Parmi les composés organiques parfois utilisés, on peut citer :

- Les amines et polyamines;
- Les amines aromatiques : benzotriazole, tolytriazole;
- Les imidazolines;
- Les mercaptans;
- Les composés thio-azotes : thiourée, mercaptabenzothiazole; Du fait de leur mode d'action par adsorption, les inhibiteurs organiques peuvent être efficaces même en milieu très acide (PH inférieur à 4) où la corrosion dépend de la décharge de protons hydrogènes à la surface du métal. [26]

b- Les inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates,

phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

III-5.2. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

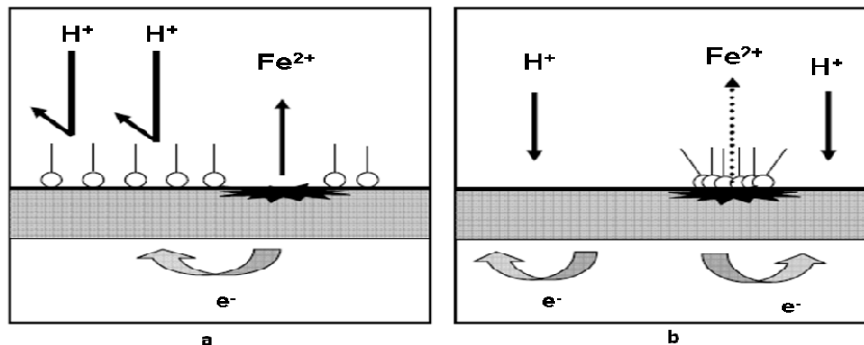


Figure 35 Mécanisme d'action électrochimique

a) blocage des sites cathodiques b) blocage des sites anodiques.

III-5.3. Mécanismes d'action interfaciale

a- Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. La première, encore

appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Vander Waals, London) toujours présentes;
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique;
- Les liaisons hydrogène des groupements hydroxyle ou aminé.

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part (qMe). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (E_{zc}). [26]

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stable car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres par leur grande électronégativité). Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_3^{2-}$ (phosphate)...

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active, ainsi les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel .

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

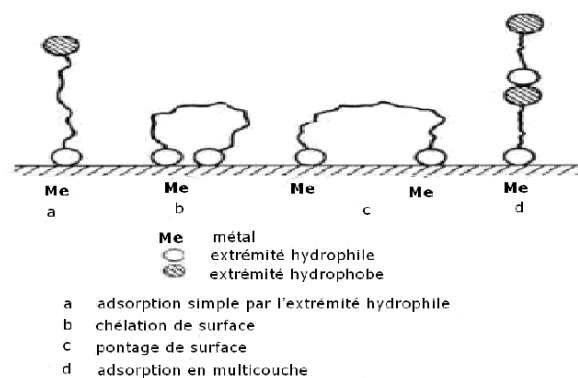


Figure 36 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

b- Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition (d'interphase) traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteurs. Les inhibiteurs d'interphases ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple); ainsi ces molécules inhibitrices d'interphases conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de ce fait une faible porosité et une bonne stabilité. [26]

Partie Expérimentale

Chapitre III :

Matériels et Méthodes



I-Criblage phytochimique de la plante cactus

I-1. Composition chimique de cactus

I-1.1. Test des alcaloïdes

5 g de la plante séchée et broyée sont mélangés avec 50 ml d' Hcl à 1% dans un récipient . après une demi heure de macération , on filtre le mélange, on additionne au filtrat quelques gouttes de réactif de Mayer (25 g de KI dissous dans 20 ml d'eau distillée additionnée à 13.5 g de HgCl₂ dissous dans 20 ml d'eau distillée puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 1L). L'apparition d'un précipité blanc jaunâtre indique la présence des alcaloïdes.



Photo 37: Détection des alcaloïdes.

I-1.2. Teste des flavanoïdes

On met 10 g de produit dans un 150 ml de Hcl à 1% pendant une nuit, puis on filtre et procéder au test. On prend 10 ml de filtrat, le rendre basique par un (NH₄OH) . l'apparition de la couleur jaune clair indique la présence des flavonoïdes .

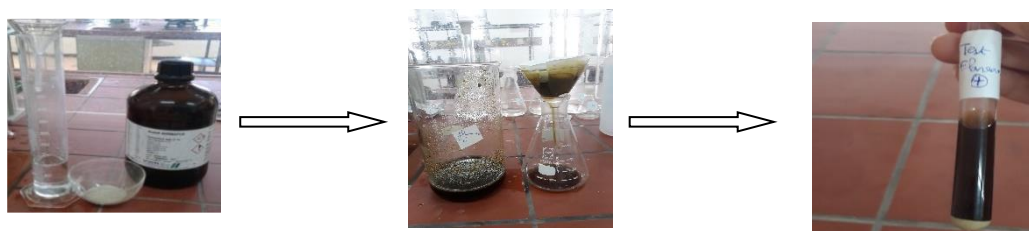


photo 38 : Détection des flavonoïdes.

I-1.3. Teste des tanins

On prend 5 g de la poudre , l'extraction est réalisée avec 20 ml d'alcool éthylique (C₂H₅OH) , en suite on filtre après 15 mn d'agitation .

Puis on teste le filtrat avec quelques gouttes de FeCl_3 l'apparition de la couleur verte indique la présence de tanins.

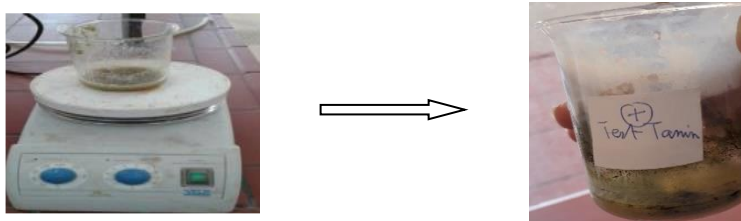


Photo 39 : Détection des tanins .

I-1.4. Teste des saponisides

Dans un Erlen à col rodé renfermant 80 ml d'eau distillée on introduit 2 g de graines pulvérisées . on maintient l'ébullition modérée pendant 30 min puis on filtre le mélange. Après refroidissement on met quelques millilitres du filtrat dans un tube à essai , on agite le tube dans le sens de la longueur. La formation d'une mousse qui dure, quelque instants indique la présence des saponines .



Photo 40 : Détection des saponines.

I-1.5. Teste des stérols non saturés et terpènes

Prendre 5 g de la poudre séchée , la dissoudre dans 20 ml de Chloroforme (CHCl_3), puis on filtre .On ajoute au filtrat 1 ml de Acide sulfurique concentré (H_2SO_4) , avec précaution sur les parois du tube à essai . Le point de rencontre entre les deux phase , l'apparition d'un couleur violé ou marron qui vire vers le gris , Indique la présence des stérols non saturés et des terpènes.



Photo 41 : Détection des stérols non saturés et des terpènes .

I-1.6. Teste des Anthocyanes

1 g de poudre sèche est macéré dans 10 ml d'eau distillé , on porte au bouillant pendant 15 mn , ensuite on filtre , ajouter quelque gouttes de :

1- HCl

2- NH_4OH

(Le changement de couleur indique la présence des anthocyanes)

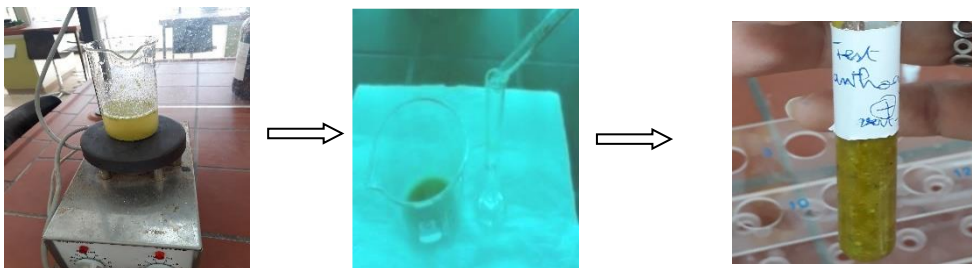


Photo 42 : Détection des anthocyanes.

I-1.7. Teste des Leucoanthocyanes

D'abord on met 1 g de poudre dans 5 ml de propanol , ensuite on ajoute des gouttes de HCl concentré puis on chauffe le mélange de 3 à 5 min au bain marie , après le chauffage, l'apparition d'une couleur rouge indique la présence des leucoanthocyanes.



Photo 43 : Détection des leucoanthocyanes.

I-1.8. Teste de l'amidon

Prend 1 g de poudre dans un tube à essai , on ajoute quelque gouttes d'iode (I_2) jusqu'à changement de couleur au bleu violé , indique la présence de l'amidon .

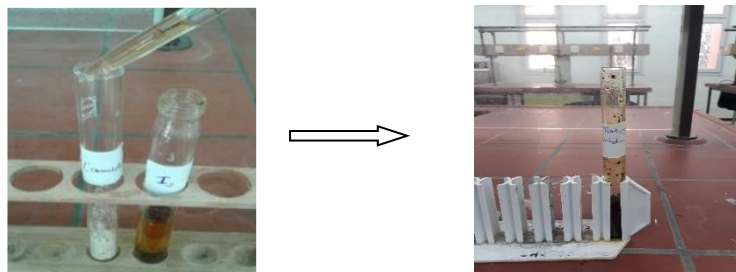


Photo 44 : Détection de l'amidon.

I-1.9. Teste des Glucosides

Mettre deux goutte de l'acide sulfurique concentré sur une masse de la poudre Végétale. l'apparition d'une couleur rouge brique , puis en violet, indique la présence des glucosides .



Photo 45 : Détection des glucosides .

I-2. Extraction de l'huile essentielle

I-2.1. Methode hydrodistillation

On pèsent 100 g de la plante de cactus sèche et broyer et introduire dans un ballon tri-cols imprégné environ 600 ml d'eau distillée , l'ensemble est porté à ébullition pendant 6 heures . les vapeurs chargées d'huile , en traversant un réfrigérant se condensent et récupèrent le distillat dans un erlenmeyer .



Photo 46 : le montage d'hydrodistillation.

I-2.2. Extraction liquide- liquide

L'extraction liquide- liquide est une méthode physico-chimique de séparation et de concentration d'éléments chimiques. Elle basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique .

a- Relargage

On effectue un relargage en saturant le distillat avec le chlorure de sodium (NaCl) , on ajoute jusqu'à la saturation , l'on dissout par l'agitation . Après le relargage on observe une fine couche fine d'Huil essentielle à la surface de distillat .

b- Décontation

On verse le distillat obtenu dans une ampoule à décanter , puis on ajoute 200 ml de cyclohexane (3 fois). Après l'agitation et la décontation, on observe deux phases (phase organique et phase aqueuse) ; la phase organique est supérieure et la phase aqueuse est inférieure on récupère la phase organique (cyclohexane et l'huile essentielle)



Photo 47 : extraction liquide-liquide par cyclohexane .

c-Séchage

On suite on ajoute le sulfate de magnésium pour éliminer les trace d'eau .

d-Evaporation

Après la filtration on obtient une solution , on a fait évapore le solvant dans un évaporateur rotatif . l'HE récupérée après l'évaporation est quantifiée (pesée) .



Photo 48 : Evaporation de solvant.

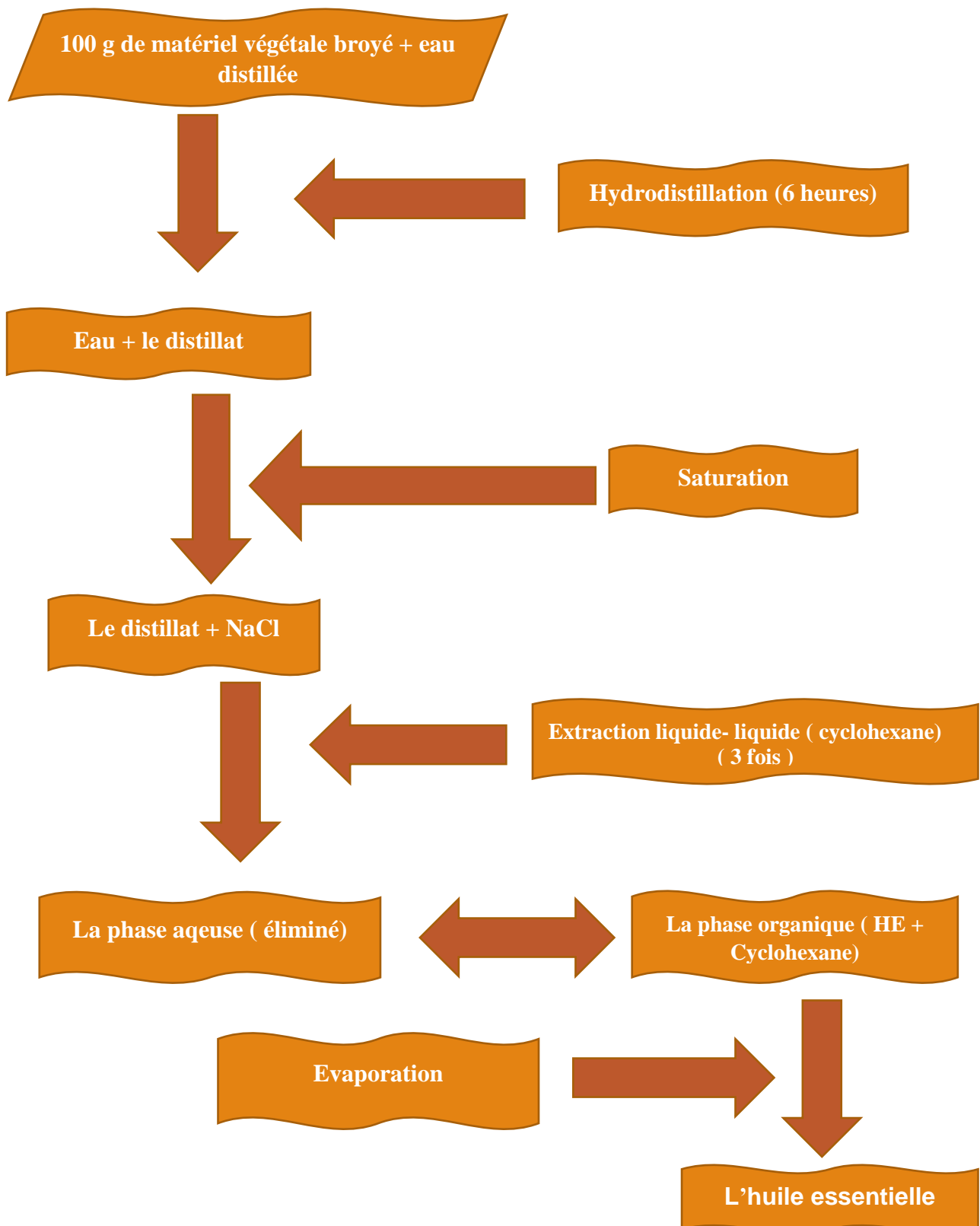


Figure 49: protocole d'extraction de L'huile essentielle.

II- Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion

II-1. Matériau étudié

Le matériau étudié est l'acier micro allié de norme API 5L X60 destinée pour la fabrication des tubes. La composition chimique (massique) de l'acier grade API 5L X60 est illustré dans le tableau suivant :

Tableau 3 :Composition chimique de l'acier X60 étudié.

Elément	C%	Si%	Mn%	P%	Cr%	Mo%	Ni%	S%	CO%
X60	0.095	0.190	1.390	0.013	0.029	0.038	0.005	0.005	0.004
Elément	Al%	B%	Cu%	Nb%	Ti%	V%	W%	N%	Fe%
X60	0.048	0.000	0.026	0.042	0.016	0.046	0.010	0.004	98.093

II-2. Préparation métallographique

Pour obtenir une image de la structure métallographique par microscope optique, il faut d'abord préparer l'échantillon par le polissage sur une polisseuse mécanique, avec papiers abrasifs de différentes granulométries (120,240, 320, 400, 600, 800, 1000et1200) en suite sur tissus feutré. Après chaque polissage l'échantillon est nettoyé à l'eau distillée, séché.



Figure 50 : Instruments de type FORCIPOL 2V Metkon



Figure 51 : L'échantillon préparé pour le microscope optique

II-3. Microscopie optique (MO)

Le microscope optique nous a permis de suivre l'évolution de la microstructure des échantillons. Pour notre étude, nous avons utilisé une microscopie optique de type Olympus avec appareil téléphonique pour prendre les photos.



Figure 52 : Microscopie optique de type Olympus

II-4. Préparation de solution

II-4.1. Les produits chimiques utilisés : Le tableau au-dessous représente les propriétés physiques de produits chimiques utilisés en cette étude.

Tableau 4 : Les produits chimiques utilisés et leurs propriétés physiques.

Le produit	la densité (g/ml) en 20 °C	la pureté (%)	Société de production
Acide sulfurique	1.84	96-98	Stinnes ChemicalsDeutschland
Eau distillé	-	Vacant au sel	BROSHIZA

La solution corrosive est une solution aqueuse de H₂SO₄ 1M la température du milieu est 25°C. La solution corrosive est une solution d'acide sulfurique 1M (avec ou sans inhibiteur) obtenue par dilution a partir de l'acide commercial concentre a 97% (marque Prolabo).

La gamme de concentrations utilisee pour l'inhibiteur varie de 0,25g à 2g/l. Cette gamme de concentrations a ete determinee apres etude de la solubilite de l'inhibiteur dans le milieu corrosif.

II-4.2. Inhibiteur

Inhibiteur utilisé dans le teste est l'huile essentielle du plant cactus.

II-5. Procédures expérimentales

Après avoir préparé les pièces pour les mesures de masse initiale, on procède à la pesée soit M₁, ensuite à la préparation des solutions électrolytiques avec les concentrations choisies des inhibiteurs. Étalonnage de l'appareil. La pièce est ensuite placée en position inclinée dans le bécher que l'on ferme hermétiquement. Les béchers sont ainsi introduits à T= 25° C. Après 24h.

On verse de l'eau distillée dans des boîtes de pétri numérotées, ensuite on tire les béchers à l'air ambiant, on rince la pièce à l'eau distillée, on la brosse avec de l'acétone, on sèche les pièces à l'aide d'un séchoir électrique et enfin on pèse la masse M₂. Le taux de corrosion (ou vitesse de corrosion) et l'efficacité inhibitrice de chaque produit est calculées.

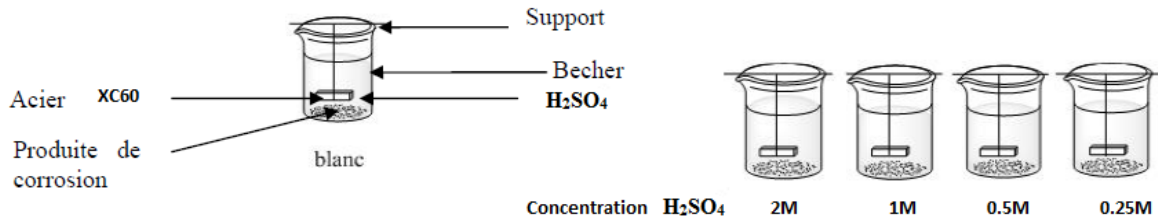


Figure 53 : Schéma du dispositif expérimental de corrosion sans inhibiteur



Figure 54 : Schéma du dispositif expérimental de corrosion avec inhibiteur

II-6. Méthode gravimétrique

Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution électrolytique. La vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température constante égale à 25° C. Elle est calculée par la formule suivante :

$$V = \Delta M / S \cdot t \text{ (mg/h.cm}^2\text{)} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\Delta M = M_1 - M_2$$

ΔM représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t égal à 24h. S est la surface du métal exposée à la solution d'étude. Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$E\% = \frac{V - V_{\text{inhib}}}{V} * 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

Où, V et V_{inhib} représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur.

Chapitre IV





Résultats et Discussions

Résultats et discussions

I-1. Criblage phytochimique

Afin de détecter la présence de certains composés chimiques dans la plante de Cactus, Nous avons eu quelques testes phytochimiques, pour cette étude a permis de mettre en évidence la présence des quelques composés chimiques représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5 : résultats des tests phytochimiques de la plante de cactus

Composés chimiques	Résultats	Les observation
Alcaloïdes	++	 <p>Précipité blanc Jaunâtre</p>
Flavonoïdes	+++	 <p>Jaune claire</p>
Tanins	+++	 <p>Verte</p>
Saponisides	+++	 <p>formation d'une mouss</p>

Stérols et terpènes	+++	 <p>Marron</p>
Antocyanes	++	 <p>Changement de couleur</p>
Leucoanthocyanes	-	 <p>Absence la couleur rouge</p>
L'amidon	-	 <p>Absence de l'amidon</p>
Glucosides	+++	 <p>la couleur rouge</p>

Le signe (+) : présence faible.

Le signe (++) : présence moyenne.

Le signe (+++) : présence forte.

Le signe (-) : absence.

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

I-2. Extraction de l'huile essentielle

I-2.1. Propriétés organoleptiques de l'huile essentielle

Nous rappelons que l'extraction d'huile essentielle de cactus à été effectué par hydrodistillation, nous avons obtenu une huile à un aspect liquide mobile, de couleur verts, d'odeur propre à la matière végétale, avec une saveur forte.

Propriété organoleptique de l'huile essentielle de cactus
Un aspect liquide mobile
Couleur verts
Odeur propre à la matière végétale
Une saveur forte



Photo 55 : l'huile essentielle de cactus.

I-2.2. Détermination du rendement de l'huile essentielle

Le rendement de l'huile essentielle a été calculés par le rapports au poids total de La poudre végétale.

$$R\% = Ph / Pp \times 100$$

Pp : poids totaux de la poudre végétale

Ph : poids de l'huile essentielle

Calcul de Ph :

$$\mathbf{Ph = Pt - Pb}$$

Pt : poids totale (ballon +EH).

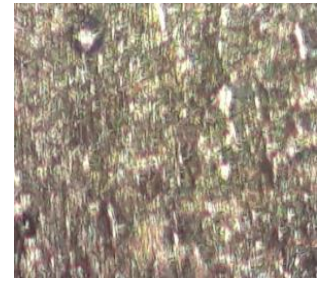
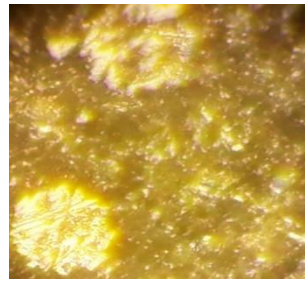
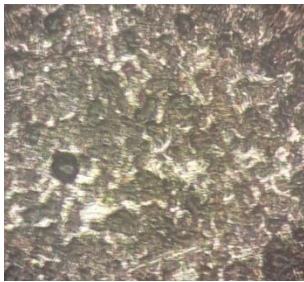
Pb : poids de ballon.

$$\mathbf{Donc : Ph = 249.4 - 247.13 = 2.27 \text{ g}}$$

$$\mathbf{R\% = 2.27/100 \times 100 = 2.27\%}$$

II- Etude gravimétrique

II-1. L'observation microscopique de l'acier



Avant immersion

avec l'acide H₂SO₄

H₂SO₄ + inhibiteur

Figure 56 : Surface de l'acier avant et après immersion.

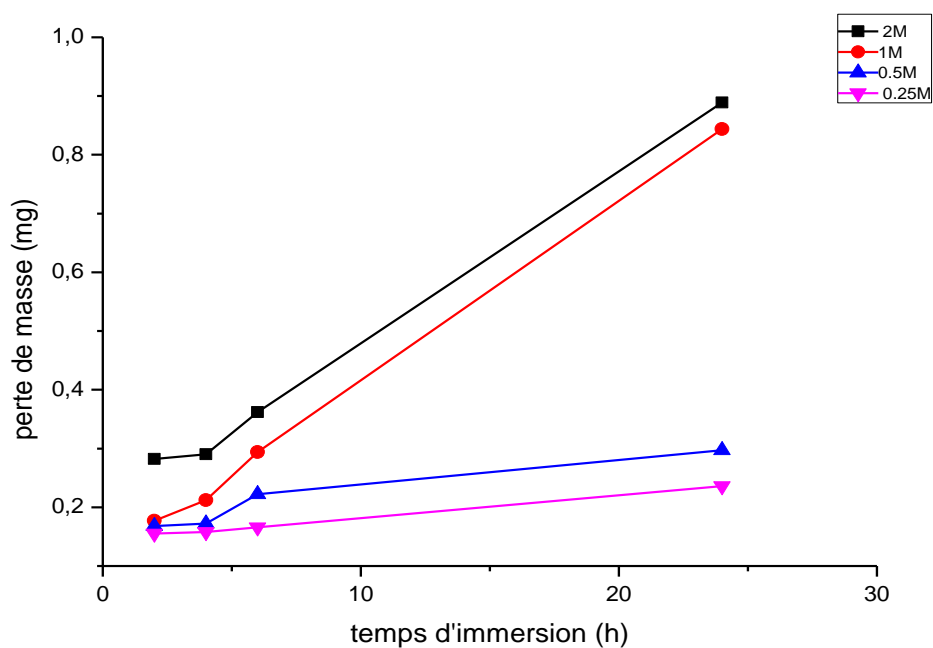
II-2. Effet de la concentration du milieu

Afin de déterminer la concentration optimale, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier X60 en milieu H₂SO₄ de déférente concentration (2 M, 1M, 0.5M et 0.25M) à différents temps d'immersion (2h, 4h, 6h et 24h).

Le tableau donne les valeurs de la perte de masse (Δm), la vitesse de corrosion (V) de l'acier X60.

Tableau 6 : Variations de la perte de masse, la vitesse de la corrosion.

Concentration	Temps d'immersion (h)	Δm (mg)	V (mg.cm-2.h-1)
2 M	2	0,282	0,015667
	4	0,290	0,008056
	6	0,362	0,006704
	24	0,889	0,004116
1 M	2	0,177	0,009833
	4	0,212	0,005889
	6	0,294	0,005444
	24	0,844	0,003907
0,5 M	2	0,168	0,009333
	4	0,172	0,004778
	6	0,222	0,004111
	24	0,297	0,001375
0,25 M	2	0,155	0,008611
	4	0,158	0,004389
	6	0,166	0,003074
	24	0,236	0,001093

**Figure 57** : Variations de la perte de masse Δm de l'acier X60 à différentes concentrations de l'acide H₂SO₄ en fonction du temps.

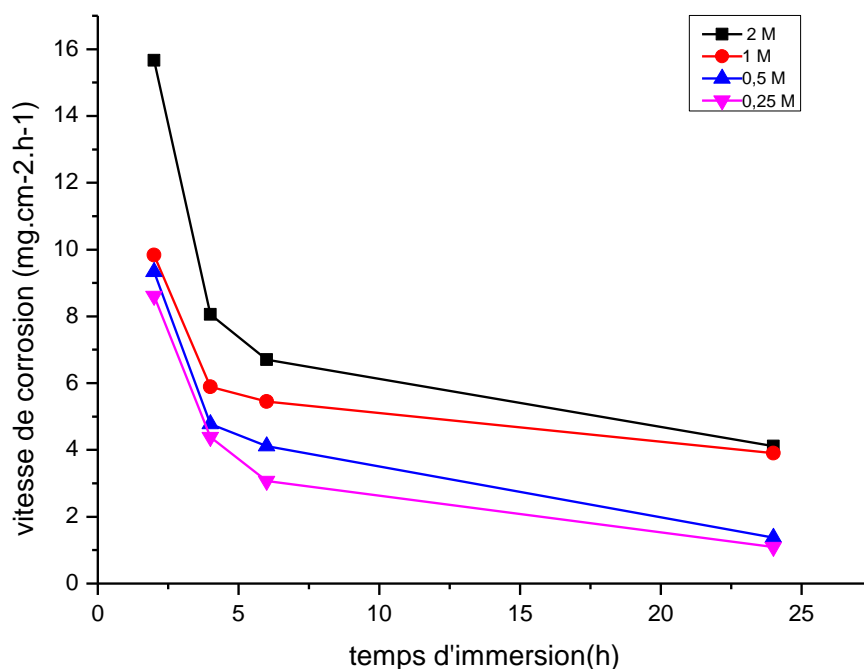


Figure 58 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X60 à différentes concentrations de l'acide H₂SO₄ en fonction du temps d'immersion.

L'analyse des deux figures nous permet de constater que la perte de masse moyenne de l'acier X60 en milieu H₂SO₄ de déférente concentration (2 M, 1M, 0.5M et 0.25M) augmente rapidement avec le temps d'immersion, c'est-à dire qu'il y a une dissolution continue du métal en milieu acide. De même, la vitesse de corrosion de l'acier X60 diminue avec le temps d'immersion jusqu'à atteindre une valeur de concentration optimale qui est 1M.

II-3. Effet de la concentration de l'inhibiteur

Le tableau donne les valeurs de la perte de masse (Δm), la vitesse de corrosion et du pourcentage d'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie pour différentes concentrations du HE du cactus dans un milieu acide (H₂SO₄ 1M) pendant une durée d'immersion de (2h, 4h, 6h et 24h).

Tableau 7 : Variations de la perte de masse, la vitesse de la corrosion

Concentration du HE dans 100 ml H ₂ SO ₄	Temps d'immersion (h)	Δm (mg)	V (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	E %
2 g/L	2	0,084	0,004667	52,542
	4	0,100	0,002778	52,830
	6	0,113	0,002093	61,565
	24	0,158	0,000731	81,280
1,5 g/L	2	0,105	0,005833	40,678
	4	0,109	0,003028	48,585
	6	0,115	0,002130	60,884
	24	0,164	0,000759	80,569
1 g/L	2	0,116	0,006444	34,463
	4	0,123	0,003417	41,981
	6	0,157	0,002907	46,599
	24	0,379	0,001755	55,095
0,5 g/L	2	0,129	0,007167	27,119
	4	0,146	0,004056	31,132
	6	0,187	0,003463	36,395
	24	0,544	0,002519	35,545
0 g/L = Blanc	2	0,177	0,009833	/
	4	0,212	0,005889	/
	6	0,294	0,005444	/
	24	0,844	0,003907	/

II-3.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier

L'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile essentielle du cactus durant 24h d'immersion dans le milieu H₂SO₄ 1M est illustrée sur les figures suivantes.

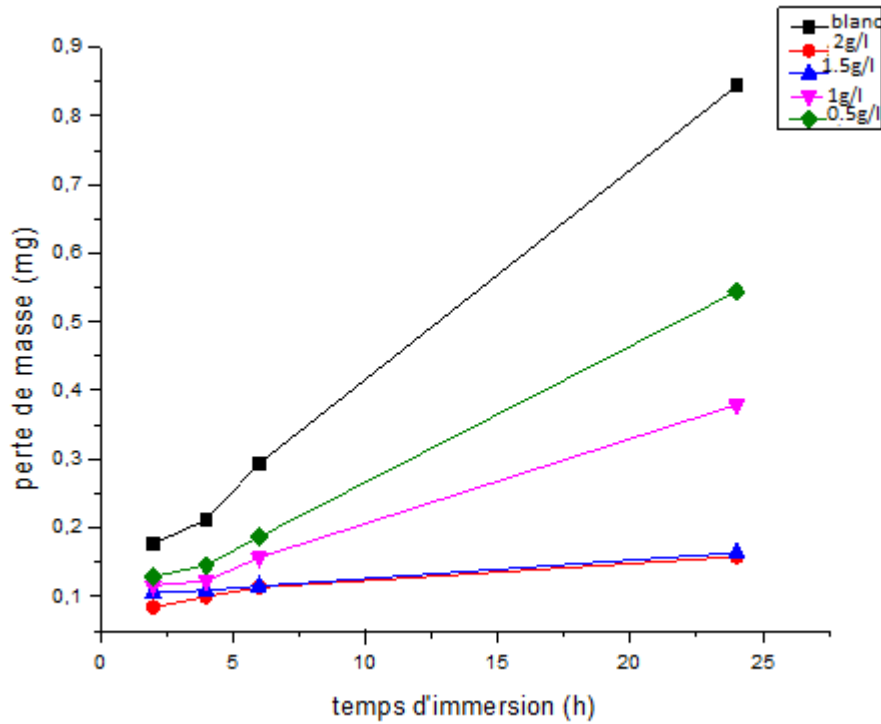


Figure 59 : Variations de la perte de masse Δm de l'acier X60 à différentes concentrations de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion

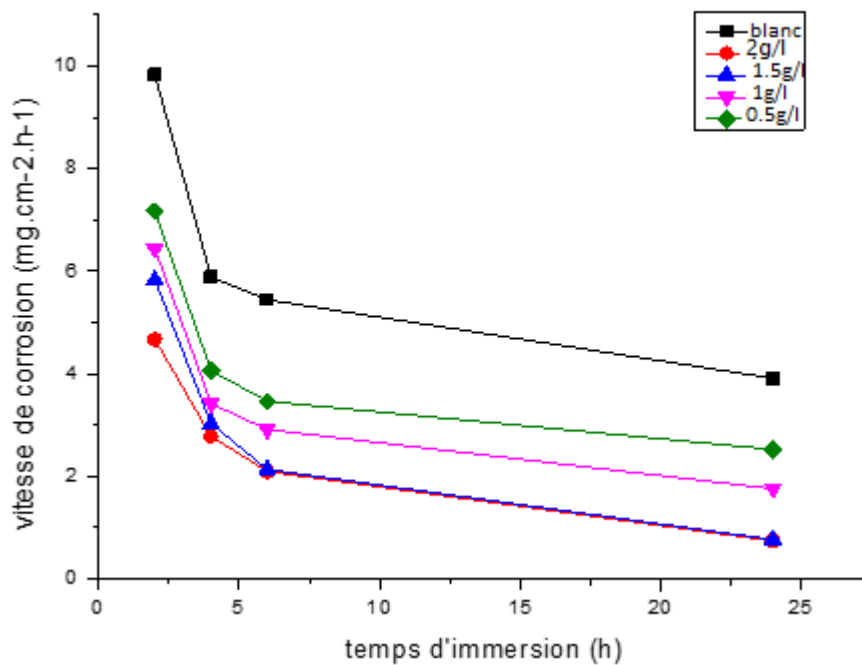


Figure 60 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion.

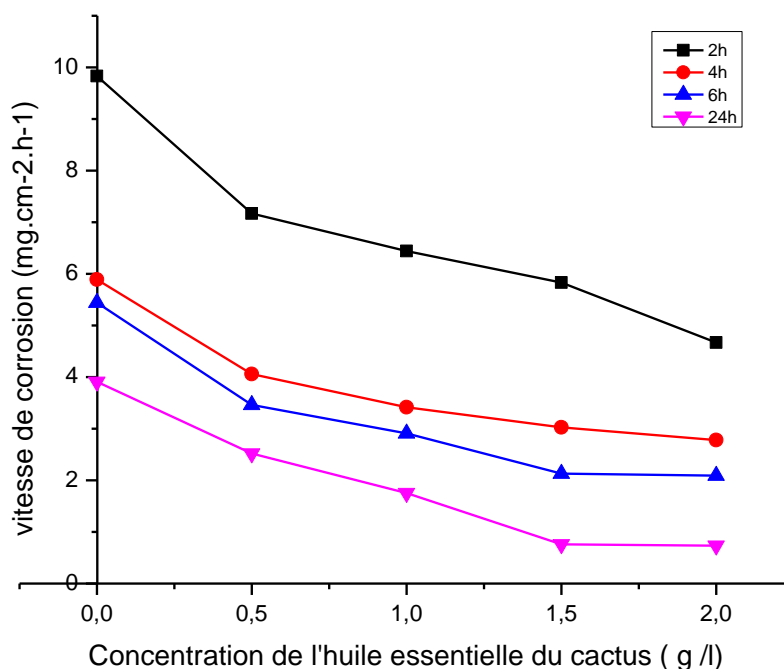


Figure 61 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile essentielle du cactus.

L'analyse des figures montre clairement que la vitesse de corrosion diminue avec la concentration de l'extrait ajouté (HE du cactus) dans H_2SO_4 1M, ce qui indique que l'extrait possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 1M, ce qui explique que l'adsorption de l'extrait augmente sur la surface de l'acier et empêche la dissolution de l'acier.

On constate aussi que la vitesse de corrosion se stabilise à partir d'une concentration de 1,5g/l de l'extrait et prend une valeur constante (0,759 mg/cm².h) durant 24h d'immersion dans le milieu H_2SO_4 1M.

II-3.2. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier

D'après les figures nous remarquons que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente en fonction de la concentration de l'huile essentielle, par exemple : elle est de l'ordre 81,280 % pour une concentration de 2 g/l, alors qu'elle était avant de l'ordre de 35,545 % pour une concentration de 0,5 g/l pour $t_{im} = 24$ h.

Nous constatons aussi que l'efficacité inhibitrice augmente avec le temps d'immersion atteignant une valeur de 81,280 % pour $t_{im} = 24$ h, alors qu'elle était avant 52,542 % pour $t_{im} = 2$ h pour une concentration constante (2 g/l).

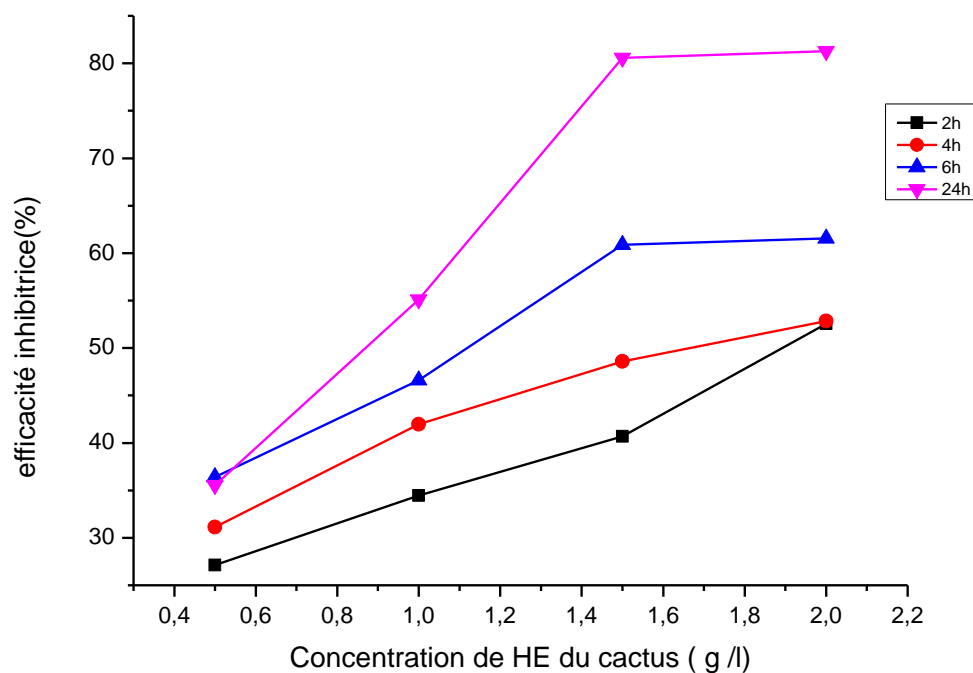


Figure 62 : Variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du HE.

D'après cette figure nous remarquons, que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente avec la concentration de l'huile essentielle et aussi avec le temps d'immersion.

On remarque aussi que l'efficacité inhibitrice de corrosion se stabilise à partir une concentration de 1,5g/l de l'huile essentielle et atteint une valeur maximale de **80,569** % pour $t_{im} = 24$ h.

BIBLIOGRAPHIE

[1] CANDELARIO Mondragon-Jacobo, SALVADOR Perez-Gonzalez, all. sanche (2002). **Cactus (Opuntiaspp.) as forage.**Mexico : université Mexico p 5.

[2] MARIUS C ; GERARD V et ANTOINE G., 1997 - **Le gombo, Abelmoschus esculentus (L.) Moench, une source possible de phospholipides.** Agronomie et Biotechnologies, Oléagineux, corpsgras, lipides. vol. 4 (5), 389-392.

[3] D. Ben Messaoud Left, M. Zertoubi, A, all. Revue : **Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique.** (Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium).

[4] Rémi Huet. **LA CULTURE DES CACTÉES ET DES PLANTES SUCCULENTES.** 8-10 p.

[5] <http://www.librairie-interactive.com/rallye-lecture-cm-2010>.

[6] EL KHARRASSI Youssef (2015). **Mise en évidence de la diversité des populations de cactus (*Opuntia spp.*) au Maroc et de la modulation du métabolisme lipidique par des extraits naturels et de phytostérols issues de cactus ou d'huile d'Argan dans les cellules microgliales BV2.**Maroc/France. UNIVERSITE HASSAN I – Settat – Maroc . UNIVERSITE DE BOURGOGNE – Dijon – France: p 36,37,51.

[7] JEAN Magloire Feugang, Patricia Konarski, all. (2006). **Nutritional and medicinal use of Cactus pear (*Opuntia spp.*) cladodes and fruits.** University of Arizona, Tucson, USA, Hohenheim University, 70599 Stuttgart, Germany. p2576-2579

[8] Karym El-Mostafa, Youssef El Kharrassi, all. **Nopal Cactus (*Opuntia ficus-indica*) as a Source of Bioactive Compounds for Nutrition, Health and Disease .**

[9] KHEFFACH Asma (2015). **LA CYTOTOXICITE DE CERTAINES HUILES ESSENTIELLES CHEZ LES LAPINS.EL-OUED : UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR D'EL-OUED.** P 14-18 et p 4-6.

[10] **Etude phytochimique et activité biologique de la plante Limoniastrum guyonianum.**
Ouargla : UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.

[11] Kharchi chaima (2016.2017). **Composition chimique et activité antioxydante de l'huile essentielle du Gombo.**Biskra. Université Med Khider Biskra p 18-20.

[12] BOUDERHEM Aida (2014/2015). **Effet des huiles essentielles de la plante Laurus nobilis sur l'aspect Toxicologique et morphométrique des larves des moustiques (Culex pipiens et Culiseta longiareolata).** EL-OUED :UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR D'EL-OUED .P 19-24.

[13] Melle Ziani Fatma, Melle Benyahia Meriem (2014). **L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique.** Saida: Université Dr Moulay Tahar de Saida . P 26. P 7

[14] **Extraction et identification des huiles essentielles.**Oran : UNIVERSITE D'ORAN « MOHAMED BOUDIAF ».

[15] **Etude des activités biologiques de l'huile essentielle extraite des graines de Foeniculum vulgare Mill. en vue de son utilisation comme conservateur alimentaire.**Constantine : Université Mentouri Constantine.

[16] **Les huiles essentielles et leurs expérimentations dans les services hospitaliers de France : exemples d'applications en gériatrie gériatrie et soins palliatifs, (2014).** UNIVERSITE DE LORRAINE.

[17] MiCHEL Krausz. **Huiles essentielles : un marché mondial en croissance .**

[18] ZOUAOUID Khadidja (2012). **Analyse avec Spectroscopie d'électron Auger de la réaction entre des couches minces en Chrome et des substrats en Acier.** OUARGLA : UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA. P 3.

[19] S. BENSAADA.**ELABORATION DES METAUX FERREUX (FONTES ET ACIERS).**
P 74.

[20] KADDOURI Massouda (2017). **Les effets des traitements thermiques sur les aciers de Construction des pipelines de pétrole (API5L- X60) .**Biskra :Université de Biskra. P 10-17.

[21] BOUKHATEM Asma. AOUF Rabiaa (2016). **Contribution à l'étude des propriétés anti-oxydatives et de l'efficacité anticorrosive sur l'acier API 5L X52 d'une prodigiosine d'une souche de Serratia marcescens.** Chlef : Université Hassiba Ben Bouali de Chlef.p 3.

[22] SAHRAOUI Yacine (2014). **Optimisation des méthodes d'inspection des pipes.** Annaba : université Badji Mokhtar Annaba. P 40-41.

[23] HABCHI Abderrahmane (2013). **ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA CORROSION DE L'ACIER XC52 EN PRESENCE DU SULFARLEM ET LEUR SEL CORRESPONDENT DANS UN MILIEU H₂SO₄ 20%.OUARGLA : UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA. P 2-4.**

[24] OUCHEN Mohamed (2013). **EFFET DU pH DU MILIEU SUR LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE 304 L. mémoire magister en mécanique. Batna : UNIVERSITE HADJ LAKHDAR BATNA. P 25-32.**

[25] Florina CONSTANTIN (2011). **Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. LYON-France : UNIVERSITÉ DE PITEȘTI-ROUMANIE.p26.**

[26] M. Khenadeki Amine (2013). **Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique.Tlemcen : Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen.p 8.**

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Plusieurs inhibiteurs synthétisés au laboratoire ont permis de réduire notablement la corrosion des métaux et alliages en milieu H_2SO_4 . Toutefois, leurs toxicités élevées et leurs impacts sur l'environnement ont favorisé l'utilisation de plus en plus importante d'une nouvelle génération d'inhibiteurs extraits à partir de plantes, qui se distinguent d'une part par des efficacités inhibitrices des alliages métalliques en milieu H_2SO_4 très élevées pouvant atteindre les 99 %, et d'autre part par leur effet Écologique, respect des normes de santé et d'environnement. ^[2]

L'objet de notre travail est porté sur l'utilisation des extraits du cactus afin d'offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier X60 en milieu acide sulfurique 1M. L'obtention de l'huile essentielle de la partie aérienne de la plante de cactus a été accomplie par hydro-distillation.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'huile essentielle pour le cactus sont :

- Déterminer l'efficacité inhibitrice d'extrait aqueux vis-à-vis de la corrosion de l'acier X60 en milieu acide H_2SO_4 .
- Les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier. (Concentration, temps)
- Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode gravimétrie (la perte de masse).

L'efficacité inhibitrice de corrosion se stabilise à partir une concentration de 1,5g/l de l'huile essentielle et atteint une valeur maximale de **80,569** % pour temps = 24h.

Les mesures de perte de masse sont la première étape de l'étude de l'efficacité inhibitrice d'un produit puisqu'elle nous donne une première indication sur la fiabilité de l'inhibiteur dans la solution électrolytique. Cependant, des mesures électrochimiques s'avèrent nécessaires, afin de mieux illustrer le mécanisme de l'inhibition et définir ainsi les différents paramètres de corrosion.

Conclusion Générale

Et enfin on conclut que cette espèce végétale n'a pas fait l'objet de beaucoup d'études, pour cette raison, il sera intéressant de se focaliser sur l'étude de la variabilité de la composition chimique en tenant compte de l'âge de la plante, de la période et du lieu de récolte, etc... Ceci va permettre d'observer les différents changements sur les plans qualitatifs et quantitatifs des huiles essentielles afin d'estimer à quelles conditions ou à quelle période ces huiles essentielles pourrait avoir une activité intéressante.

Résumé :

Les tests phytochimiques à permis de mettre en évidence l'existence de différentes familles chimiques tels que : (les Alcaloïdes, Flavanoïdes, Tanins , Saponisides...) L'extraction d'huile essentielle du cactus à été effectué par hydrodistillation avec un rendement de 2,27 %).

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide sulfurique.

Les huiles et les extraits de plantes sont devenus une source d'inhibiteurs, écologiques qui garantissent une efficacité élevée à un prix moins cher.

Ces types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques et ils sont biodégradables. au cours de ces dix dernières années, sur l'utilisation des huiles et des extraits de plantes comme inhibiteur de corrosion dans le milieu acide sulfurique.

Mot clés : Cactus, huile essentielle, phytochimie, corrosion, inhibiteur, acide sulfurique

المخلص :

الاجتبارات الفيتوكيميائية لنبته الصبار أثبتت وجود عائلات مختلفة من المركبات الكيميائية مثل: الالكلويد، فلافانويد، تانين، سابونسيديز... تم استخلاص الزيوت العطرية من الصبار بواسطة التقطير بالبخر بمرودود يقدر بـ 2.27 % .
توفر عدة طرق لمنع أو تعطيل تآكل المواد المعدنية، ويعتبر استخدام المثبطات من أفضل التقنيات التي تضمن حمايتهم عند ملامستهم لوسائط شديدة العدوانية مثل وسط حامض الكبريتيك.

أصبحت الزيوت والمستخلصات العشبية مصدرا للمثبطات البيئية التي تضمن كفاءة عالية بسعر أرخص. وهذه الأنواع من المثبطات لا تحتوي على معادن ثقيلة ولا مركبات سامة وهي قابلة للتحلل الحيوي. في السنوات العشر الأخيرة استخدام الزيوت والمستخلصات النباتية كمثبط للتآكل في وسط حامض الكبريتيك.

الكلمات المفتاحية : الصبار، الزيوت الأساسية، مثبط للتآكل، المستخلصات العشبية.