



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

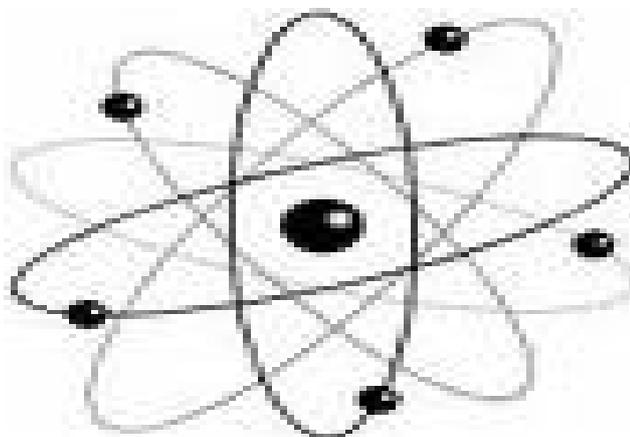


Département des Sciences de la Matière

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 HCl par l'huile essentielle de romarin.***

Présentée par : OUAFI LOUBNA

Devant le jury :

MEGHEZZI Ahmed	Professeur	Université Med Khider de Biskra	Président
DJAIL Kamal	M.A.A	Université Med Khider de Biskra	Rapporteur
BOUCETTA Farida	M.A.A	Université Med Khider de Biskra	Examineur

2017-2018

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## ***Remerciements***

*Avant tout nous remercions Dieu « ALLAH » le tout  
puissant de nous avoir accordé la force, le courage et  
la patience pour terminer ce travail.*

*Je remercie mon encadreur "DJAIL KAMEL"  
maitre assistant à l'université de Biskra qu'il trouve ici l'expression de  
ma profonde reconnaissance tant pour m'avoir accordé sa confiance  
que pour m'avoir guidé dans mon travail.*

*Je remercie l'équipe de laboratoire de chimie  
pour leur aide précieuse.*

*Une partie de notre travail est réalisé à laboratoire de faculté des Sciences et  
de la technologie de université de biskra , Je remercie Responsable de la  
faculté et tous les membres de l'équipe de ces laboratoires pour leur accueil,  
leur sympathie ainsi que leurs idées constructives*

*Je remercie les membres de jury, chacun a son nom, d'accepter de juger notre  
travail.*

*Enfin je veux dire merci à tous les enseignants du département de chimie  
l'université de Biskra pour l'aide pendant ma formation d'étude.*

*A tous personnes qu'est aidé de proche ou loin.*

# ***DEDICACE***

***Ce mémoire est dédié à mes parents (OTHEMEN, ELHAMEL.H)***

***A mon mari HEMIDI RAMZI***

***Mon frère (Rabeh)***

***Mes soeurs (Ahlem, Roguia, Radhia, Widad, Manel)***

***A ma famille OUAFI et ELHAMEL***

***Et ma famille HEMIDI***

***A mes parents (Djilani et HEMIDI.F)***

***Mes amis et collègues (Samiha, Yassmin, Ilhem, Dounia)***

***Je tiens à leur exprimer l'assurance de mes sentiments***

***respectueux et dévoués pour leurs aides lors de la réalisation de ce***

***mémoire et pour le soutien moral et financier qu'ils n'ont cessé de***

***m'apporter durant ces années***

***de travail***

***OUAFI LOUBNA***

## Table des matières

Remerciements .....	
Dédicace .....	
Table des Matières .....	
Liste des Abréviations .....	
Liste des Figures.....	
Liste des Tableaux.....	
Introduction générale.....	1

### PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

#### Chapitre 1: Généralité sur le *Romarin*

I- Généralité sur le romarin.....	5
I-1. Introduction .....	5
I-2. Origine du nom.....	6
I-3. Description botanique .....	6
I-3.1. Classification.....	6
I-3.2. Principes actifs.....	7
I-3.3. Récolte de la plante .....	7
I-4. Domaine d'utilisation de la plante.....	7
I-4.1. Industrie agro-alimentaire .....	7
I-4.2. Alimentation.....	7

<b>I-4.3 Alimentation diététique, Tisanes herbales.....</b>	<b>8</b>
<b>I-4.4. Industrie cosmétique et parfumerie .....</b>	<b>8</b>
<b>I-4.5 La thérapie .....</b>	<b>8</b>
<b>I-5. Formes d'utilisation.....</b>	<b>9</b>
<b>I-6. Composition chimique du Romarin.....</b>	<b>9</b>
<b>I-7. Criplage phytochimique de la plante .....</b>	<b>10</b>
<b>I-7.1 Les tanins .....</b>	<b>10</b>
<b>I-7.2 Les flavonoides .....</b>	<b>10</b>
<b>I-7.3 Les anthocyanes .....</b>	<b>11</b>
<b>I-7.4 Les coumarines .....</b>	<b>11</b>
<b>I-7.5 Les saponines .....</b>	<b>12</b>
<b>I-7.6 Les anthraquinones .....</b>	<b>13</b>
<b>I-7.7 Les glucosides cardiaques.....</b>	<b>13</b>
<b>I-7.8 Les polysaccharides .....</b>	<b>14</b>
<b>I-7.9 Les glucosinolates .....</b>	<b>14</b>
<b>I-7.10 Les alcaloïdes .....</b>	<b>15</b>
<b>I-7.11 Les vitamines.....</b>	<b>15</b>
<b>I-7.12 Les minéraux.....</b>	<b>15</b>
<b>II- Les huiles essentielles .....</b>	<b>17</b>
<b>II-1. Introduction .....</b>	<b>17</b>
<b>II-2. Définition .....</b>	<b>17</b>
<b>II-3. Localisation d'une huile essentielle dans la matière végétale .....</b>	<b>17</b>
<b>II-4. Extraction des huiles essentielles .....</b>	<b>18</b>

<b>II-5. Méthodes d'extraction des huiles essentielles .....</b>	<b>19</b>
<b>II-5.1 L'entraînement à la vapeur d'eau .....</b>	<b>19</b>
<b>II-5.2 L'hydrodistillation .....</b>	<b>19</b>
<b>II-5.3 La distillation à vapeur saturée .....</b>	<b>20</b>
<b>II-5.4 L'hydrodiffusion .....</b>	<b>21</b>
<b>II-5.5 L'expression à froid .....</b>	<b>21</b>
<b>II-5.6 Extraction par un solvant organique volatil .....</b>	<b>22</b>
<b>II-5.7 Extraction assistée par micro-onde .....</b>	<b>22</b>
<b>II-6. Domaine d'application des huiles essentielles .....</b>	<b>23</b>
<b>II-6.1 Industrie cosmétiques .....</b>	<b>23</b>
<b>II-6.2. Industrie pharmaceutique .....</b>	<b>23</b>
<b>II-6.3 Industrie agro-alimentaire .....</b>	<b>23</b>
<b>II-7 Toxicité des huiles essentielles .....</b>	<b>24</b>
<b>II-8 Contrôle de qualité des huiles essentielles.....</b>	<b>24</b>

## **Chapitre II : Généralité sur la Corrosion des métaux**

<b>I- Généralité sur la Corrosion .....</b>	<b>26</b>
<b>I-1. Historique .....</b>	<b>26</b>
<b>I-2. Définition de la corrosion.....</b>	<b>27</b>
<b>I-3. L'origine de la corrosion .....</b>	<b>27</b>
<b>I-4. Aspect économique de la corrosion.....</b>	<b>28</b>
<b>I-5. Différents types de corrosion .....</b>	<b>28</b>
<b>I-5.1 Corrosion chimique (sèche).....</b>	<b>28</b>
<b>I-5.2 Corrosion électrochimique (humide) .....</b>	<b>28</b>

<b>I-5.3 Corrosion bactérienne (biocorrosion) .....</b>	<b>29</b>
<b>I-6. Les formes de la corrosion .....</b>	<b>29</b>
<b>I-6.1 Corrosion uniforme (généralisée) .....</b>	<b>29</b>
<b>I-6.2. Corrosion localisée .....</b>	<b>30</b>
<b>I-6.2.1 Corrosion intergranulaire .....</b>	<b>30</b>
<b>I-6.2.2 Corrosion caverneuse .....</b>	<b>30</b>
<b>I-6.2.3 Corrosion galvanique .....</b>	<b>31</b>
<b>I-6.2.4. Corrosion par piqures .....</b>	<b>31</b>
<b>I-6.2.5 Corrosion sous contrainte .....</b>	<b>32</b>
<b>I-6.2.6. Corrosion sélective .....</b>	<b>32</b>
<b>I-6.2.7. Corrosion érosion .....</b>	<b>32</b>
<b>I-6.2.8 Corrosion fatigue .....</b>	<b>33</b>
<b>I-7. Facteurs de corrosion .....</b>	<b>33</b>
<b>I-8. Définition de l'acier .....</b>	<b>34</b>
<b>I-9. Classification de L'aciers .....</b>	<b>34</b>
<b>I-9.1. Classification selon leur composition chimique .....</b>	<b>34</b>
<b>I-9.2. Classification par le mode d'emploi .....</b>	<b>35</b>
<b>II- Inhibiteur de corrosion.....</b>	<b>37</b>
<b>II-1. Définition .....</b>	<b>37</b>
<b>II-2. Conditions et domaines d'utilisation .....</b>	<b>37</b>
<b>II-3. Classes d'inhibiteurs .....</b>	<b>38</b>
<b>II-3.1 Classification selon la nature des molécules de l'inhibiteur.....</b>	<b>39</b>
<b>II-3.1.1 Inhibiteurs inorganiques.....</b>	<b>39</b>

II-3.1.2 Inhibiteurs organiques .....	39
II-3.2 Classification selon le mécanisme d'action .....	39
II-3.2.1. Mécanisme d'action électrochimique .....	39
II-3.2.2 Mécanisme d'action interfacial .....	40
II-3.3 Classification selon le domaine d'application .....	40
II-3.4 Classification selon les réactions électrochimiques partielles .....	41
II-4. Les méthodes d'évaluation de la corrosion .....	42
II-4.1 La gravimétrie.....	42
II-4.2 Méthodes électrochimiques .....	43
II-4.3 Méthode stationnaire: courbes de polarisation .....	43
II-4.4 Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique .....	44

### Chapitre III : Matériels et Méthodes

I- Criblage photochimie de la plante romarin .....	47
I-1. Composition chimique de romarin .....	47
I-1.1 Test des alcaloïdes .....	47
I-1.2 Teste des flavonoïdes .....	48
I-1.3 Test des tanins .....	48
I-1.4 Teste des saponisides .....	48
I-1.5 Teste des stérols non saturés et terpènes .....	49
I-1.6 Teste des Anthocyanes .....	49
I-1.7 Teste des leucoanthocyanes .....	50
I-1.8 Test de l'amidon .....	50

I-1.9 Test des glucosides .....	51
I-2. Extraction des huiles essentielles .....	51
I-2.1 Méthode Hydro-distillation .....	51
I-2.2 Extraction liquide-liquide .....	52
I-2.3 Calcul du rendement .....	5Error! Bookmark not defined.
II- Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion .....	55
II-1. Matériau .....	55
II-1.1 Caractéristiques des aciers (X60) .....	55
II-1.2 Les propriétés chimiques .....	55
II-2. Préparation des échantillons .....	55
II-2.1 Découpage .....	55
II-2.2 Polissage.....	56
II-3. Préparation des milieux corrosifs .....	57
II-4. Matériel végétale (solution inhibitrice) .....	58
II-5. Techniques d'essais (Etude gravimétrique) .....	58
II-5.1 Dispositif expérimental .....	58
II-5.2. Mode opératoire .....	59
II-5.3. Expressions de $V_{\text{corr}}$ et E % .....	60
II-6. Technique analyse de la surface .....	60

## Chapitre IV: Résultats et discussions

I-1. Criblage phytochimique .....	62
I-2. Extraction de l'huile essentielle .....	65
I-2-1. Propriétés organoleptique de l'huile essentielle .....	65

<b>I-2-2. Détermination du rendement de l'huile essentielle .....</b>	<b>65</b>
<b>II. Etude gravimétrique .....</b>	<b>66</b>
<b>II-1. L'observation microscopique de l'acier .....</b>	<b>66</b>
<b>II-2. Effet de la concentration du milieu .....</b>	<b>66</b>
<b>II-3. Effet de la concentration de l'inhibiteur .....</b>	<b>68</b>
<b>    II-3.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier .....</b>	<b>69</b>
<b>    II-3.2. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier .....</b>	<b>71</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>74</b>
<b>Référence Bibliographique.....</b>	<b>.....</b>
<b>Résumés</b>	

## *Liste des abréviations*

**HE** : huile essentielle

**HCl** : acide chlorhydrique

**V<sub>corr</sub>** : vitesse de corrosion.

**E%** : efficacité inhibitrice.

**m**: la masse.

**S** : la surface.

**t** : le temps.

**V<sub>inh</sub>** : vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

**NACE** : National Association of Corrosion Engineers

**CCM** : chromatographie sur couche mince

**I<sub>corr</sub>** : la vitesse instantée de corrosion

**E<sub>corr</sub>** : le potentiel de corrosion

**R<sub>p</sub>** : résistance de polarization

**S.I.E** : spectroscopie d'impédance électrochimique

---

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Rosmarinus officinalis L. (Biskra, Ain zaatot).....	5
<b>Figure 2</b> : Aspects morphologiques du Romarin .....	7
<b>Figure 3</b> : structure des tanines .....	10
<b>Figure 4</b> : structure des flavonoïdes .....	11
<b>Figure 5</b> : structure des anthocyanes .....	11
<b>Figure 6</b> : structure des coumarines.....	12
<b>Figure 7</b> : structure des saponines .....	12
<b>Figure 8</b> : structure des anthraquinones .....	13
<b>Figure 9</b> : structure des glucosides cardiaques .....	13
<b>Figure 10</b> : structure des polysaccharides .....	14
<b>Figure 11</b> : structure des glucosinolates .....	14
<b>Figure 12</b> : structure des alcaloïdes .....	15
<b>Figure 13</b> : structure des vitamines C et A.....	15
<b>Figure 14</b> : Les étapes de l'obtention d'une huile essentielle .....	18
<b>Figure 15</b> : L'entraînement à la vapeur d'eau .....	19
<b>Figure 16</b> : L'hydrodistillation .....	20
<b>Figure 17</b> : L'hydrodiffusion .....	21
<b>Figure 18</b> : Photo du dispositif de l'expression à froid .....	21
<b>Figure 19</b> : appareil de Soxhlet et appareil de Lickens-Nickerson.....	22
<b>Figure 20</b> : Extraction assistée par micro-onde .....	23
<b>Figure 21</b> : La nature des paramètres dues la corrosion.....	27
<b>Figure 22</b> : Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.....	30
<b>Figure 23</b> : Corrosion intergranulaire .....	30
<b>Figure 24</b> : corrosion caverneuse .....	31

<b>Figure 25</b> : corrosion galvanique .....	31
<b>Figure 26</b> : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable .....	31
<b>Figure 27</b> : Fissures de CSC.....	32
<b>Figure 28</b> : Corrosion sélective.....	32
<b>Figure 29</b> : Corrosion érosion .....	32
<b>Figure 30</b> : Corrosion fatigue.....	33
<b>Figure 31</b> : classements des inhibiteurs.....	38
<b>Figure 32</b> : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	40
<b>Figure 33</b> : a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique .....	42
<b>Figure 34</b> : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel ...	44
<b>Figure 35</b> : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode .....	44
<b>Figure 36</b> : Détection des alcaloïdes.....	47
<b>Figure 37</b> : Détection des flavonoïdes.....	48
<b>Figure 38</b> : détection des tanins .....	48
<b>Figure 39</b> : détection des saponisides .....	49
<b>Figure 40</b> : détection des stérols non saturés et terpènes.....	49
<b>Figure 41</b> : détection des anthocyanes.....	50
<b>Figure 42</b> : détection des leucoanthocyanes.....	50
<b>Figure 43</b> : détection de l'amidon.....	50
<b>Figure 44</b> : détection des glucosides.....	51
<b>Figure 45</b> : montage d'hydrodistillation.....	51
<b>Figure 46</b> : Extraction liquide-liquide .....	52
<b>Figure 47</b> : évaporateur rotatif (ou rotavap).....	53
<b>Figure 48</b> : protocole d'extraction de l'huile essentielle .....	54

---

<b>Figure 49</b> : Forme et dimensions des échantillons en cm .....	55
<b>Figure 50</b> : l'échantillon de l'acier X60 .....	56
<b>Figure 51</b> : l'appareille de polissage (polisseuse).....	56
<b>Figure 52</b> : Les solutions de HCl.....	57
<b>Figure 53</b> : Dispositif pour l'étude gravimétrique .....	58
<b>Figure 54</b> : dispositif expérimental (sans inhibiteur).....	59
<b>Figure 55</b> : dispositif expérimental (avec inhibiteur) .....	59
<b>Figure 56</b> : Le spectroscope optique.....	60
<b>Figure 57</b> : l'huile essentielle de Romarin .....	65
<b>Figure 58</b> : Surface de l'acier avant et après immersion.....	66
<b>Figure 59</b> : Variations de la perte de masse $\Delta m$ de l'acier X60 à différentes concentration de l'acide HCl en fonction du temps d'immersion .....	67
<b>Figure 60</b> : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X60 à différentes concentration de l'acide HCl en fonction du temps d'immersion .....	68
<b>Figure 61</b> : Variations de la perte de masse $\Delta m$ de l'acier X60 à différentes concentration de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion .....	70
<b>Figure 62</b> : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion .....	70
<b>Figure 63</b> : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du concentration de l'huile essentielle du Romarin.....	71
<b>Figure 64</b> : Variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du HE .....	72

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : composition chimique de certaines huiles essentielles de Romarin de différents pays.....	9
<b>Tableau 2</b> : Facteurs de corrosion.....	33
<b>Tableau 3</b> : Classification des aciers suivant la composition chimique .....	35
<b>Tableau 4</b> : Les éléments alliés des aciers alliés .....	35
<b>Tableau 5</b> : Les classes d'aciers à outils .....	36
<b>Tableau 6</b> : Composition chimique de l'acier X60 étudié .....	55
<b>Tableau 7</b> : résultats des testes phytochimiques de la plante du Romarin .....	62
<b>Tableau 8</b> : Variations de la perte de masse, la vitesse de la corrosion .....	67
<b>Tableau 9</b> : Variations de la perte de masse, la vitesse de la corrosion .....	69

# **Introduction**

## **générale**

## INTRODUCTION GENERALE

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

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination,...etc.).

Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements telles que la protection cathodique, les traitements de surface ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protections métallique et environnementale.

Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentration en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou bien stopper la corrosion du métal exposé.

Dans cette étude, l'inhibiteur de corrosion est l'huile essentielle de romarin. L'objectif attribué au présent travail consiste en la détermination des concentrations optimales de l'efficaces de l'inhibiteur huile essentielle de romarin, qui peut assurer une protection adéquate de l'acier doux immergé dans une solution de HCl de différent concentration, par l'utilisation de la méthode gravimétrie (la perte de masse).

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est subdivisé en quatre chapitres et une conclusion :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la plante utilisée le Romarin et les huiles essentielles.
- ✓ Le second chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion.
- ✓ Le troisième chapitre traite les tests phytochimiques appliqués sur le romarin et des techniques expérimentales (technique de la masse perdue), ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce mémoire.
- ✓ Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le quatrième chapitre.

En fin de conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, parachève cette étude.

**partie**  
**théorique**

# **Chapitre I**

## **Généralité sur le *Romarin***

## I- Généralité sur le romarin

### I-1. Introduction

Le Romarin du latin *rosmarinus officinalis* «*Rosée de la mère* » Il comprends moins que la seule espèce *lincène rosmarinus officinalis linnaeus* même si celle-ci comprend un grand nombre de variétés <sup>[1,2]</sup>, Le *R.Lavendulaceus* est le plus reconnu en Algérie, en particulier <sup>[3]</sup>.

C'est un arbrisseau aromatique, toujours vert de 1 à 2 m et qui peut vivre plus de trente ans. Il a des feuilles sessiles, étroitement lancéolés enroulées sur les bords et coriaces blanchâtres en dessous.

Ses fleurs d'un bleu pâle, le plus souvent maculées intérieurement de violet, sont disposées en courtes grappes denses. À deux lèvres distincts et deux étamines <sup>[4]</sup>.

Le Romarin (*Rosmarinus officinalis* L.) est une plante des coteaux arides garrigues et lieux rocheux de la région méditerranéenne et même un peu plus au Sud jusqu'aux confins sahariens depuis l'antiquité, il est employé pour améliorer et stimuler la mémoire encore aujourd'hui en Grèce, les étudiants en font brûler dans leurs chambres en période d'examens <sup>[5]</sup>.



**Figure 1 :** *Rosmarinus officinalis* L. (Biskra, Ain zaatot) <sup>[5]</sup>

## I-2. Origine du nom

- **Nom commun** : Romarin

- **Autre nom** : herbes aux couronnes, herbes aux troubadours, encensier, arbre de marine ,rose de mere, rose de marine,roumaniou, roumarine .

- **Nom scientifique** : Rosmarinus officinalis L. , le mot romarin (Rosmarinus)

dérive du latin «Ros» rosée ;«Marinus» : marin ou de marine et en anglophones: rosmary<sup>[6]</sup>.

- **Appellations régionales en Algérie** : en plus souvent

**Région de l'Est:** Eklil

**Région de l'Ouest:** Helhal

**Région du Centre:** Yazir <sup>[7]</sup>.

## I-3. Description botanique

Le romarin est un arbrisseau de la famille des labiées, peut atteindre jusqu'à 1,5 mètre de hauteur, il est facilement reconnaissable en toute saison à ses feuilles persistantes sans pétiole, coriaces beaucoup plus longues que larges, aux bords légèrement enroulés, vert sombre luisant sur le dessus, blanchâtres en dessous. La floraison commence dès le mois de février (ou janvier parfois) et se poursuit jusqu'au avril – mai. La couleur des fleurs varie du bleu pâle au violet (on trouve plus rarement la variété à fleurs blanches *Rosmarinus officinalis* L. *albiflorus*). Le calice velu à dents bordées de blanc, elles portent deux étamines ayant une petite dent vers leur base. Comme pour la plupart des Lamiacées, le fruit est un tetrakène (de couleur brune) <sup>[6]</sup>.

### I-3.1. Classification

**Règne:** plantes

**Embranchement:** Spermaphytes

**Classe:** Dicotylédones

**Ordre :** Lamiales (labiales)

**Famille :** Lamiaceae

**Genre:** *Rosmarinus*

**Espèce:** *Romarinus officinalis*.L<sup>[8]</sup>.



**Figure 2:** Aspects morphologiques du Romarin<sup>[8]</sup>.

### I-3.2. Principes actifs

Les principaux constituants du romarin responsables des différentes propriétés sont :

- **Les acides phénoliques** : acide vanillique, acide caféique, acide p-coumarique.
- **Les flavonoïdes** : genkwanine, cirsimaritrine, ériocitrine, hespéridine, diosmine, lutéoline, apigénine<sup>[9]</sup>.

### I-3.3. Récolte de la plante

La récolte du Romarin en fleurs est possible pendant presque toute l'année, mais on la pratique avec plus de profit de mai à juillet ou septembre en temps chaud et sec<sup>[4]</sup>.

## I-4. Domaine d'utilisation de la plante

### I-4.1. Industrie agro-alimentaire

Les extraits végétaux de *Romarin* présentent un pouvoir antioxydant important et peuvent être appliqués à la conservation des aliments et des huiles lipidiques<sup>[10,11]</sup>, ces propriétés sont dues aux acides polyphénoliques (rosmarinique, caféique)<sup>[11,12]</sup>.

### I-4.2. Alimentation

Les deux, l'épice et l'huile sont largement utilisés en alimentation, l'épice est utilisé dans les boissons alcoolisées, les aliments cuits, viande et produits de viande, condiment et assaisonnement, les aliments industriels, casse-croûte, sauces et autres, avec le niveau

maximum utilisé est d'environ 0.41% (4.098 ppm) dans les aliments cuits. L'huile est utilisée dans les boissons alcoolisées et non, les desserts glacés, confiseries, aliments cuits, gélatines et pouding, viande et produits de viande, condiments et assaisonnement, entre autres, avec le niveau maximum utilisé est d'environ 0.003 % (26.2 ppm) <sup>[10]</sup>.

#### I-4.3. Alimentation diététique, Tisanes herbales

Des infusions, des poudre, extraits sec ou autres préparations galéniques pour usage interne et externe, principalement contre les douleurs d'estomac <sup>[10, 13]</sup>.

#### I-4.4. Industrie cosmétique et parfumerie

Au 19<sup>ème</sup> siècle l'essence de *Romarin* servait à la préparation de la très célèbre eau de Cologne de la reine de Hongrie. Aujourd'hui elle rentre dans la composition, de savonnerie, détergents, crèmes et la plupart des eaux de Cologne ; le taux d'utilisation maximum est rapporté à 1% dans la dernière catégorie <sup>[10]</sup>.

#### I-4.5. La thérapie

- Le *Romarin* était déjà cité en médecine arabe classique (**Leclerc 1877**) pour ses propriétés hépatotrope, diurétique et emménagogue qui sont dues aux présences des flavonoïdes à savoir des glucosides de la lutoline, de l'apigénone, et peut être de méthyl- 4'-genkwanine en synergie avec les acides phénoliques <sup>[12, 13]</sup>.

- Les feuilles de *Romarin* sont utilisées dans la phytothérapie européenne pour brûlures d'estomacs et thérapie d'appui, des maladies rhumatismales ; en usage externe pour les problèmes de circulation ; en bains, l'herbe est utilisé comme stimulant externe pour l'accroissement sanguin fourni à la peau <sup>[12]</sup>, C'est aussi un bon excitant de cuir chevelu <sup>[14]</sup>.

- On sait de longue date que le *Romarin* est cholagogue et cholérétique, ces effets semblent en relation avec la présence de nombreux acides phénoliques signalés dans beaucoup de labiées (*Lit- Vinenko, voir bugle, marrube*), et qui sont ici les acides : caféique, chlorogénique, néochlorogénique, rosmarinique, ce dernier, de saveur astringente, consistant en un depside caféique et dihydrocaféique <sup>[10, 13, 14]</sup>.

- Les diterpènes phénoliques présentés dans le *Romarin* tel que l'acide carnosique et le carnosol ont des effets d'inhibition contre des virus de HIV-1 <sup>[15]</sup> et certains cancers et d'autres entrants dans cette fraction ont un effet carcinologique <sup>[10, 14, 16]</sup>.

## I-5. Formes d'utilisation

Il est utilisé sous diverses formes :

- **Décoction** : le faire bouillir en même temps avec de l'eau.
- **Infusion** : le mettre dans un liquide initialement bouillant et le laisser refroidir afin qu'il libère tout les éléments actifs.
- **Autres** : sous forme d'huiles essentielles(en distillant les feuilles), gélules ou bains <sup>[17]</sup>.

## I-6. Composition chimique du Romarin

La sommité fleurie et les feuilles du romarin contiennent essentiellement des flavonoïdes, des acides phénoliques -en particulier de l'acide rosmarinique- (à l'origine de ses actions cholérétique et cholagogue), et une huile essentielle (contenant du pinène, du camphène, du cinéole, du bornéol et du camphre) à laquelle il doit son action stimulante.

Composition chimique de certaines huiles essentielles de Romarin de différents pays est présentée dans le tableau <sup>[18]</sup>.

**Tableau 1** : composition chimique de certaines huiles essentielles de Romarin de différents pays<sup>[18]</sup>

Composé	Localité et % de composé							
	Algérie	Tunisie	France	Grèce	Chine	Afrique du sud	Turque	Iran
$\alpha$ -pinène	5,4	-	20,8	-	19,43	18,18	9,4	14,9
Camphène	7,2	5,9	5,1	-	11,52	6,08	-	-
1,8-cinéole	12,2	33,1	36,9	12,89	27,23	31,12	50,7	7,43
camphre	14,6	18,0	34,2	22,24	14,26	30,12	5,9	4,94
Terpinen-4-ol	-	6,0	-	-	-	-	-	-
Bornéol	10,6	8,0	-	7,37	-	-	6,8	-
Pipéritone	-	-	-	-	-	-	-	23,7
$\alpha$ -terpinéol	5,2	-	-	5,67	-	-	6,8	-
Carbophylleneoxyde	10,9	-	-	-	-	-	-	-
B-pinène	8,5	-	-	-	6,71	-	-	-
Camphrène	-	-	-	-	19,43	18,18	-	-
Linalol	-	-	-	-	-	-	-	14,9

Le criblage phytochimique de l'extrait éthanolique des parties aériennes du romarin a indiqué la présence des flavonoïdes, des tannins et des saponines, et l'absence des alcaloïdes détecté dans l'extrait aqueux. Les flavonoïdes détectés par la chromatographie sur couche mince (CCM) sont la quercétine et le kaempférol [19].

## I-7. Criblage phytochimique de la plante [20]

### I-7.1. Les tanins

Toutes les plantes contiennent des tanins à un degré plus ou moins élevé. Ceux-ci donnent un goût amer à l'écorce ou aux feuilles et les rendent impropres à la consommation pour les insectes ou le bétail. Les tanins sont des composants polyphénoliques qui contractent les tissus en liant les protéines et en les précipitant, d'où leur emploi pour « tanner » les peaux. Ils permettent de stopper les hémorragies et de lutter contre les infections. Les plantes riches en tanins sont utilisées pour retendre les tissus souples, comme dans le cas des veines variqueuses, pour drainer les sécrétions excessives, comme dans la diarrhée, et pour réparer les tissus endommagés par un eczéma ou une brûlure. Les écorces de chêne (*Quercus robur*) et d'acacia (*Acacia catechu*) sont riches en tanins [20].

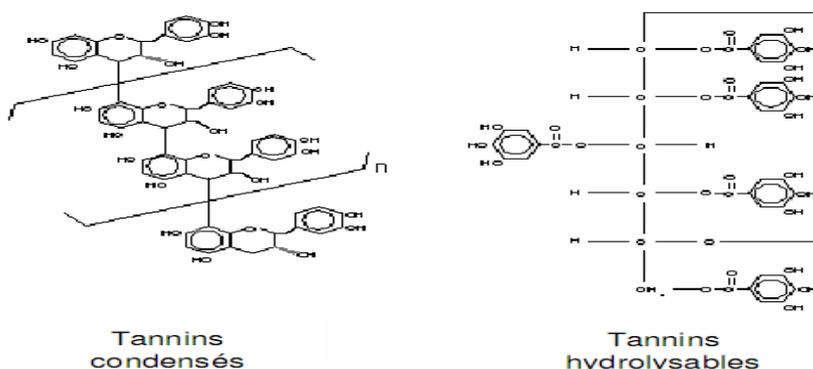
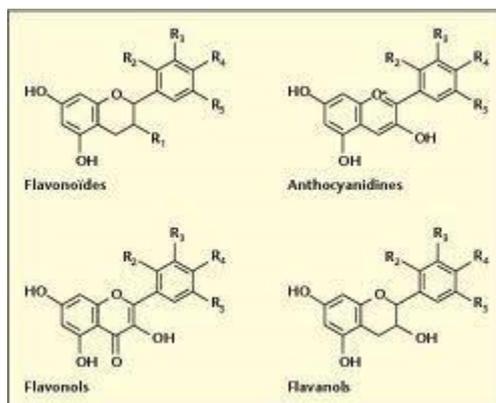


Figure 3 : structure des tanines [20].

### I-7.2. Les flavonoïdes

Les flavonoïdes, présents dans la plupart des plantes, sont des pigments polyphénoliques qui contribuent, entre autres, à colorer les fleurs et les fruits en jaune ou en blanc. Ils ont un important champ d'action et possèdent de nombreuses vertus médicinales antioxydants. Ils sont particulièrement actifs dans le maintien d'une bonne circulation. Certains flavonoïdes ont aussi des propriétés anti-inflammatoires et antivirales, et des effets protecteurs sur le foie. Des flavonoïdes comme l'héspéridine et la rutine, présentes dans plusieurs plantes, dont le sarrasin (*Fagopyrum esculentum*) et le citronnier (*Citrus limon*),

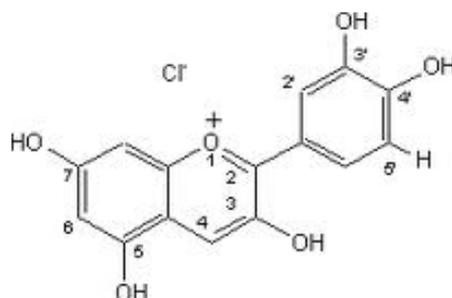
renforcent les parois des capillaires et préviennent l'infiltration dans les tissus voisins. Les isoflavones, que l'on trouve par exemple dans le trèfle rouge (*Trifolium pratense*), et le citron (*Citrus limon*) ont des effets oestrogéniques, sont efficaces dans le traitement des troubles liés à la ménopause<sup>[20]</sup>.



**Figure 4** : structure des flavonoïdes<sup>[20]</sup>

### I-7.3. Les anthocyanes

Les anthocyanes sont issus de l'hydrolyse des anthocyanidines (flavonoïdes proches des flavones), qui donnent aux fleurs et aux fruits leurs teintes bleue, rouge ou pourpre. Ces puissants antioxydants nettoient l'organisme des radicaux libres. Ils maintiennent une bonne circulation, notamment dans les régions du cœur, des mains, des pieds et des yeux. La mûre sauvage (*Rubus jiruticosus*), la vigne rouge (*Vitis inmfera*) et l'aubépine (*Crataegus oxyacantha*) en contiennent toutes des quantités appréciables. Exemple d'un anthocyane qui est la cyanidine <sup>[20]</sup>:

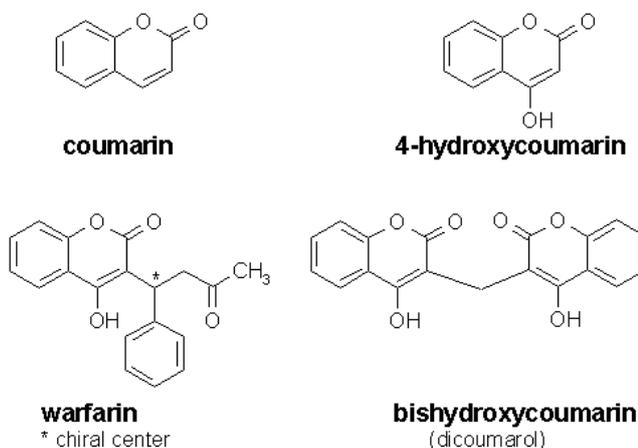


**Figure 5** : structure des anthocyanes<sup>[20]</sup>

### I-7.4. Les coumarines

Les coumarines, de différents types, se trouvent dans de nombreuses espèces végétales et possèdent des propriétés très diverses. Les coumarines du mélilot (*Melilotus officinalis*) et

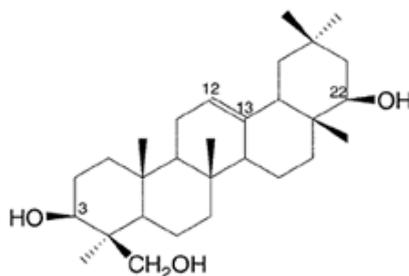
du marronnier d'Inde (*Aesculus hippocastanum*) contribuent à fluidifier le sang alors que les furanocoumarines comme le bergaptène, contenu dans le cèleri (*Apium graveolens*), soignent les affections cutanées et que la khelline de la khella (*Ammi visnaga*) est un puissant vasodilatateur coronarien<sup>[20]</sup>.



**Figure 6** : structure des coumarines<sup>[20]</sup>

### I-7.5. Les saponines

Principaux constituants de nombreuses plantes médicinales, les saponines doivent leur nom au fait que, comme le savon, elles produisent de la mousse quand on les plonge dans l'eau. Les saponines existent sous deux formes, les stéroïdes et les triterpénoïdes. La structure chimique des stéroïdes est similaire à celle de nombreuses hormones humaines (œstrogène, cortisone), et de nombreuses plantes qui en contiennent ont un effet sur l'activité hormonale. L'igname sauvage (*Dioscorea millosa*) contient des saponines stéroïdes à partir desquels on synthétise la pilule contraceptive. Les saponines triterpénoïdes, contenues dans la réglisse (*Glycyrrhiza glabra*) et la primevère (*Primula veris*), ont une activité hormonale moindre. Elles sont souvent expectorantes et facilitent l'absorption des aliments. Structure du sapogénol :



**Figure 7** : structure des saponines<sup>[20]</sup>

### I-7.6. Les anthraquinones

Ce sont les principaux constituants de plantes comme le séné (Cassia senna) et la rhubarbe de Chine (Rheum palmatwn), qui, toutes deux, agissent sur la constipation. Elles ont un effet irritant et laxatif sur le gros intestin, provoquent des contractions des parois intestinales et stimulent les évacuations environ dix heures après la prise Elles rendent les selles plus liquides, facilitant ainsi le transit intestinal. Structure de base des anthraquinones<sup>[20]</sup> :

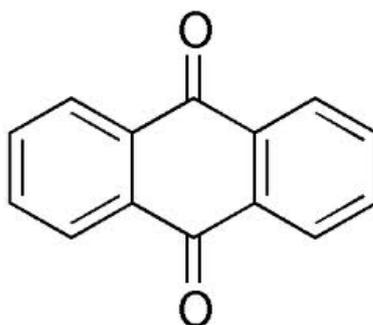


Figure 8 : structure des anthraquinones<sup>[20]</sup>

### I-7.7. Les glucosides cardiaques

Présents dans de nombreuses plantes médicinales, telles que les digitales laineuse et pourpée (Digitalis lanata et D purpurea, cultivées en Europe) et le muguet (Convallana megalis), les glucosides cardiaques comme la digitoxine et la convallotoxine ont une action directe et puissante sur le coeur. Ils l'aident à maintenir le rythme cardiaque en cas d'affaiblissement. Ces glucosides sont également diurétiques, ils contribuent a transférer les liquides des tissus et du système circulatoire vers les conduits urinaires. Structure de quelques glucosides cardiaques<sup>[20]</sup>.

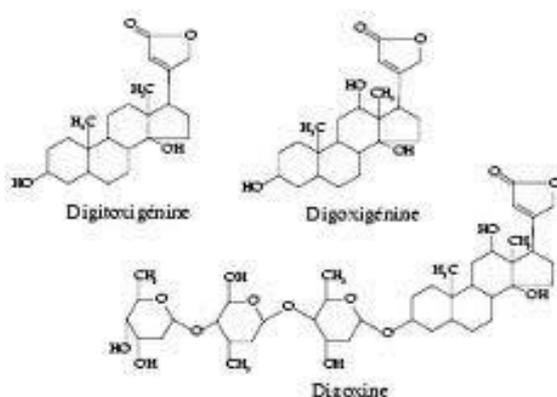


Figure 9 : structure des glucosides cardiaques<sup>[20]</sup>

### I-7.8. Les polysaccharides

Ce sont des unités complexes de molécules de sucre liées ensemble que l'on trouve dans toutes les plantes. Du point de vue de la phytothérapie, les polysaccharides les plus importants sont les mucilages « visqueux » et les gommés, présents dans les racines, les feuilles et les graines. Le mucilage et la gomme absorbent de grandes quantités d'eau, produisant une masse gélatineuse qui peut être utilisée pour calmer et protéger les tissus enflammés, par exemple quand la peau est sèche et irritée ou la paroi des intestins enflammée et douloureuse. La meilleure façon de préparer les herbes mucilagineuses comme l'orme rouge (*Ulmus rubra*) et le lin (*Linum usitatissimum*) est de les gorger d'eau froide (de les faire macérer). Certains polysaccharides, comme les glucomannanes et les pectines, sont utilisés en cosmétologie. Unité de base des polysaccharides<sup>[20]</sup> :

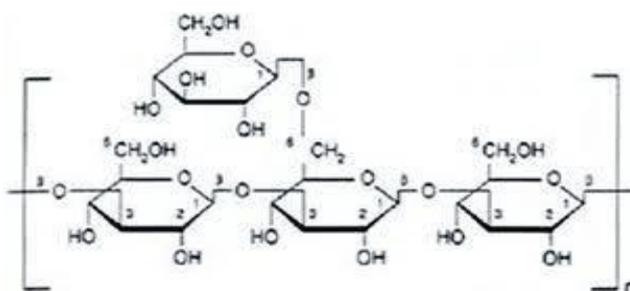


Figure 10 : structure des polysaccharides<sup>[20]</sup>

### I-7.9. Les glucosinolates

Présents uniquement dans les espèces de la famille des moutardes et des choux. Les glucosinolates provoquent un effet irritant sur la peau, causant inflammation et ampoules. Appliqués comme cataplasme sur les articulations douloureuses, ils augmentent le flux sanguin dans la zone irritée, favorisant ainsi l'évacuation des toxines. Lorsqu'on les ingère, les glucosinolates se désagrègent et produisent un goût très prononcé. Le radis (*Raphanus sativus*) et le cresson de fontaine (*Nasturtium officinale*) sont des plantes à glucosinolates typiques. Structure de base (le R est variable)<sup>[20]</sup>

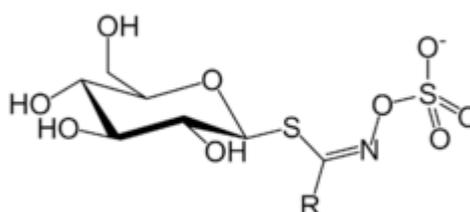


Figure 11 : structure des glucosinolates<sup>[20]</sup>

### I-7.10. Les alcaloïdes

Formant un groupe très large, les alcaloïdes possèdent presque tous une molécule d'azote (-N—) qui les rend pharmacologiquement très actifs. Certains sont des médicaments connus qui ont des vertus thérapeutiques avérées ; C'est le cas d'un dérivé de la pervenche de Madagascar (*Vinca rosea* syn, *Catharanthus roseus*) employé pour traiter certains types de cancer. D'autres alcaloïdes, comme l'atropine, présente dans la belladone (*Atropa belladonna*), ont une action directe sur le corps : activité sédatrice, effets sur les troubles nerveux (maladie de Parkinson). Exemple d'alcaloïdes : la tryptamine [20]:

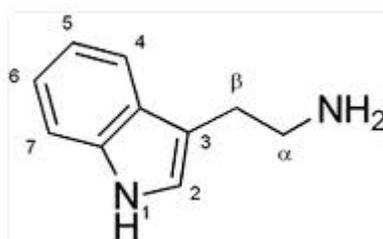
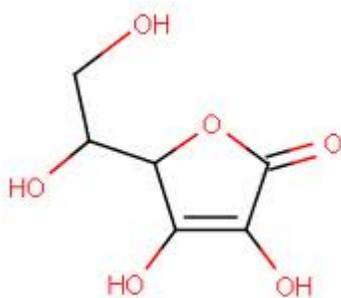


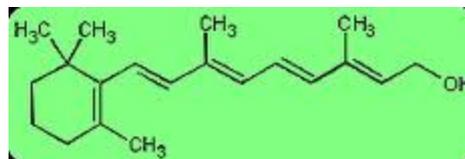
Figure 12 : structure des alcaloïdes<sup>[20]</sup>

### I-7.11. Les vitamines

Bien qu'elles soient souvent négligées, de nombreuses plantes médicinales sont particulièrement riches en vitamines. Le citronnier notamment (*Citrus limon*) contient des doses élevées de vitamine C et la carotte (*Daucus carota*) est riche en bêta-carotène (pro vitamine A) [20].



Vitamine C



Vitamine A

Figure 13 : structure des vitamines C et A<sup>[20]</sup>

### I-7.12. Les minéraux

De nombreuses plantes médicinales sont très riches en minéraux. Les plantes, notamment celles issues de l'agriculture biologique, tirent les minéraux du sol et les transforment en une structure aisément assimilable par l'organisme. Dans de nombreux cas,

les minéraux contenus dans une plante, que celle-ci soit utilisée sous forme de salade, comme le chou vert (*Brassica oleracea*), ou sous forme de compléments nutritionnels, comme le fucus (*Fucus vesiculosus*), participent activement à son activité thérapeutique dans l'organisme. Le pissenlit (*Taraxacum officinale*) est un puissant diurétique, effet dû à sa concentration en potassium alors que la prêle (*Equisetum arvense*), grâce à sa forte teneur en silice, est efficace contre l'arthrite, contribuant à réparer le tissu conjonctif<sup>[20]</sup>.

## II-Les huiles essentielles

### II-1. Introduction

Les huiles essentielles extraites des plantes par distillation comptent parmi les plus importants principes actifs des plantes ; Elles sont largement employées en parfumerie. Les huiles essentielles contenues telles quelles dans les plantes sont des composés oxygénés, parfois d'origine terpenoïdes et possédant un noyau aromatique. Les huiles essentielles ont de multiples propriétés. L'arbre à thé (*Melaleuca altemifolia*), par exemple, est fortement antiseptique. Les huiles essentielles sont à différencier des huiles fixes ou des huiles obtenues par l'hydrolyse des glucosides, comme la chamazulène de la camomille allemande (*Chamomilla recutita*), formée lors de la distillation mais absente de la plante à l'origine. Les résines, substances huileuses collantes qui suintent des plantes, notamment de l'écorce de pin sylvestre (*Pinus sylvestris*), sont souvent liées aux huiles essentielles (oléorésines) et aux gommes.

### II-2. Définition

Les huiles essentielles sont des substances huileuses, volatiles et odorantes qui sont sécrétées par les plantes aromatiques que l'on extrait par divers procédés dont l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydro distillation, par pressage ou incision des végétaux qui les contiennent. Elles se forment dans un grand nombre de plantes comme sous-produits du métabolisme secondaire. Elles sont très utilisées dans l'industrie des produits cosmétiques, pharmaceutiques et agro-alimentaire. Les huiles essentielles se retrouvent dans des glandes minuscules situées dans différentes parties de la plante aromatique : les feuilles, les fleurs, les fruits, les graines, l'écorce et pour certaines plantes dans les racines <sup>[21]</sup>.

### II-3. Localisation d'une huile essentielle dans la matière végétale <sup>[22]</sup>

Les huiles essentielles se trouvent dans des glandes minuscules situées dans les différentes parties de la plante aromatique.

- Dans les feuilles comme le basilic.
- Dans les fleurs comme la rose.
- Dans les fruits comme le citron.
- Dans les graines comme la coriandre.
- Dans l'écorce comme la cannelle.

- Dans les racines pour certaines plantes.

Les huiles essentielles sont souvent localisées sur ou à proximité de la surfaces de la plante. Si l'on écrase la feuille (ou partie concernée) d'une plante aromatique, des petites poches vont se briser laissant s'échapper la substance aromatique. C'est pour cette raison que la récolte se fait au meilleur moment en fonction des substances que l'on veut extraire et des conditions extérieures (climat, période de l'année ...), car la plante ne développe pas les mêmes composants selon la période de l'année.

#### II-4. Extraction des huiles essentielles <sup>[23]</sup>

Il existe plusieurs méthodes pour extraire les huiles essentielles. Les principales sont basées sur l'entraînement à la vapeur, l'expression, la solubilité et la volatilité. Le choix de la méthode la mieux adaptée se fait en fonction de la nature de la matière végétale à traiter, des caractéristiques physico-chimiques de l'essence à extraire, de l'usage de l'extrait et l'arôme du départ au cours de l'extraction.

Les étapes de l'extraction des huiles essentielles d'origines végétales restent identiques quelque soit le type d'extraction utilisé. Il est nécessaire dans un premier temps d'extraire de la matière végétale les molécules aromatiques constituant l'huile essentielle, puis dans un second temps de séparer ces molécules du milieu par distillation comme cela est explicité dans la figure. <sup>[22]</sup>

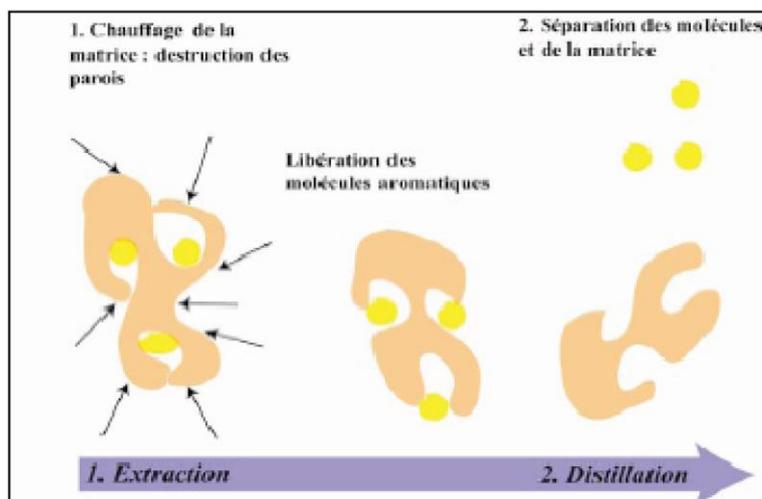


Figure 14 : Les étapes de l'obtention d'une huile essentielle<sup>[22]</sup>.

## II-5. Méthodes d'extraction des huiles essentielles

Il existe plusieurs méthodes de distillation dont voici les principales:

### II-5.1. L'entraînement à la vapeur d'eau

Les méthodes d'extraction par l'entraînement à la vapeur d'eau sont basées sur le fait que la plupart des composés volatils contenus dans les végétaux sont entraînaables par la vapeur d'eau, du fait de leur point d'ébullition relativement bas et de leur caractère hydrophobe. Sous l'action de la vapeur d'eau introduite ou formée dans l'extracteur, l'essence se libère du tissu végétal et entraînée par la vapeur d'eau. Le mélange de vapeurs est condensé sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare par décantation.

En fonction de sa densité, elle peut être recueillie à deux niveaux:

- au niveau supérieur du distillat, si elle est plus légère que l'eau, ce qui est fréquent;
- au niveau inférieur, si elle est plus dense que l'eau.

Les principales variantes de l'extraction par l'entraînement à la vapeur d'eau sont l'hydrodistillation, la distillation à vapeur saturée et l'hydrodiffusion<sup>[21]</sup>.

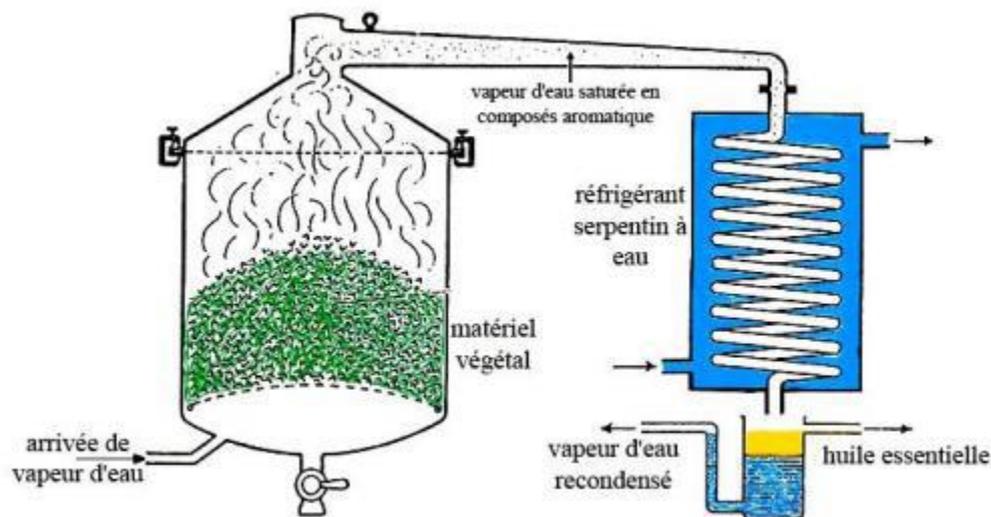


Figure 15 : L'entraînement à la vapeur d'eau<sup>[21]</sup>

### II-5.2. L'hydrodistillation

Le principe de l'hydrodistillation est celui de la distillation des mélanges binaires non miscibles. Elle consiste à immerger la biomasse végétale dans un alambic rempli d'eau, que l'on porte ensuite à l'ébullition. La vapeur d'eau et l'essence libérée par le matériel végétal forment un mélange non miscible. Les composants d'un tel mélange se comportent comme si

chacun était tout seul à la température du mélange, c'est à dire que la pression partielle de la vapeur d'un composant est égale à la pression de vapeur du corps pur. Cette méthode est simple dans son principe et ne nécessite pas un appareillage coûteux. Cependant, à cause de l'eau, de l'acidité, de la température du milieu, il peut se produire des réactions d'hydrolyse, de réarrangement, d'oxydation, d'isomérisation, etc. qui peuvent très sensiblement conduire à une dénaturation<sup>[21]</sup>.

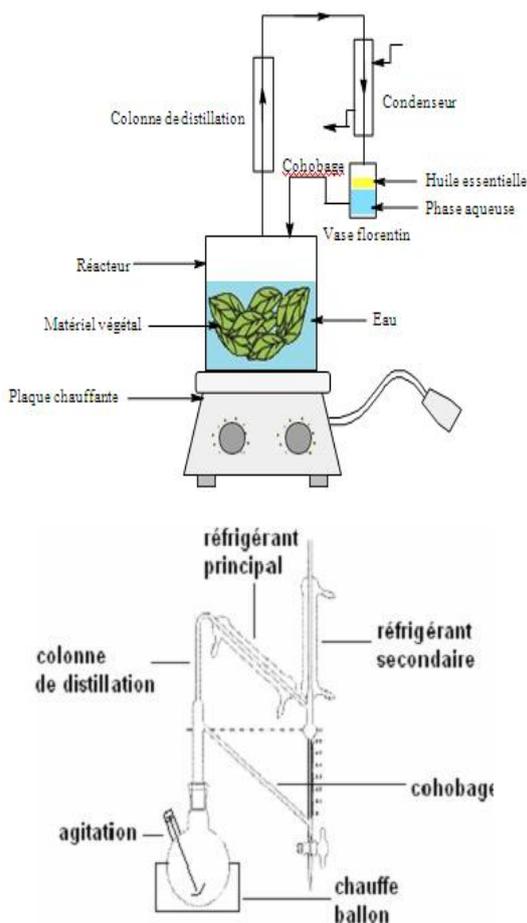


Figure 16 : L'hydrodistillation<sup>[21]</sup>

### II-5.3. La distillation à vapeur saturée :

Dans cette variante, la matière végétale n'est pas en contact avec l'eau. La vapeur d'eau est injectée au travers de la masse végétale disposée sur des plaques perforées. La distillation à vapeur saturée est la méthode la plus utilisée à l'heure actuelle dans l'industrie pour l'obtention des huiles essentielles à partir de plantes aromatiques ou médicinales. En général, elle est pratiquée à la pression atmosphérique ou à son voisinage et à 100°C, température d'ébullition d'eau. Son avantage est que les altérations de l'huile essentielle recueillie sont minimisées<sup>[21]</sup>.

### II-5.4. L'hydrodiffusion :

L'hydrodiffusion est une variante de l'entraînement à la vapeur. Cette technique relativement récente et particulière. Elle exploite ainsi l'action osmotique de la vapeur d'eau. Elle consiste à faire passer, du haut vers le bas et à pression réduite, la vapeur d'eau au travers de la matrice végétale.

L'avantage de cette méthode est d'être plus rapide donc moins dommageable pour les composés volatils, et de ne pas mettre en contact le matériel végétal et l'eau. De plus, L'hydrodiffusion permet une économie d'énergie due à la réduction de la durée de la distillation et donc à la réduction de la consommation de vapeur [23].

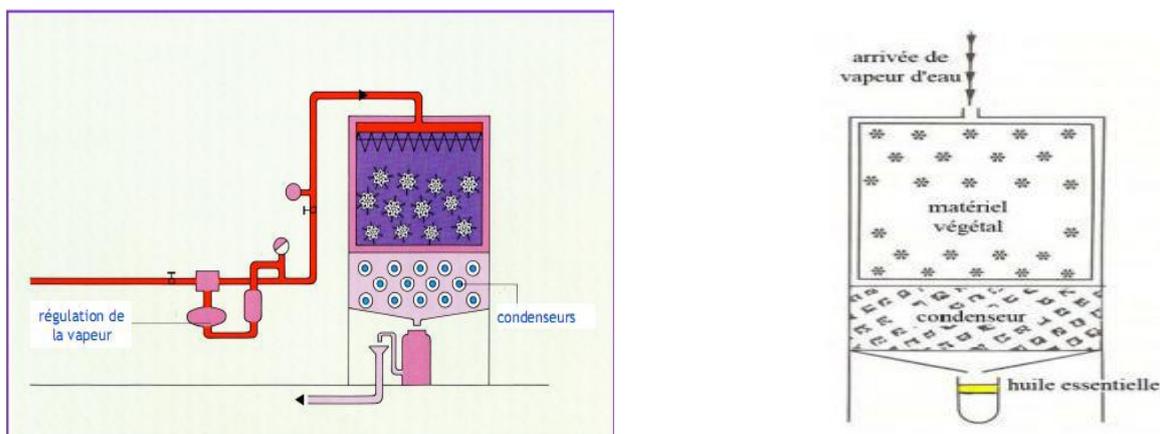


Figure 17 : L'hydrodiffusion<sup>[23]</sup>

### II-5.5. L'expression à froid :

Elle constitue le plus simple des procédés, mais ne s'applique qu'aux agrumes dont l'encore des fruits comporte des poches sécrétrices d'essences. Ce procédé consiste à broyer, à l'aide de presses, les zestes frais pour détruire les poches afin de libérer l'essence. Le produit ainsi obtenu porte le nom d'essence, car il n'a subi aucune modification chimique [21].

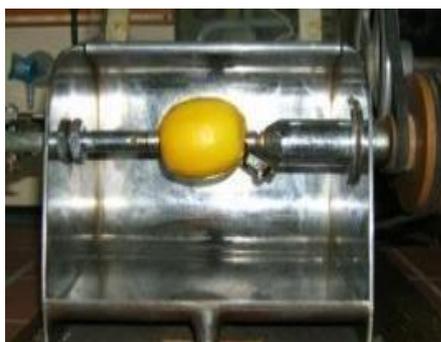
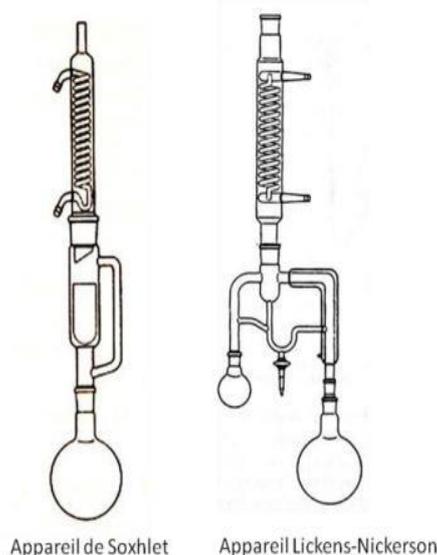


Figure 18 : Photo du dispositif de l'expression à froid<sup>[21]</sup>.

### II-5.6. Extraction par un solvant organique volatil :

La technique d'extraction « classique » 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. L'extraction par solvant organique volatil reste la méthode la plus pratiquée. Les solvants les plus utilisés à l'heure actuelle sont l'hexane, le cyclohexane, l'éthanol, le méthanol, le dichlorométhane et l'acétone. Le solvant, choisi, en plus d'être autorisé devra posséder une certaine stabilité face à la chaleur, la lumière ou l'oxygène, sa température d'ébullition sera de préférence basse afin de faciliter son élimination, et il ne devra pas réagir chimiquement avec l'extrait. L'extraction est réalisée avec un appareil de Soxhlet ou un appareil de Lickens-Nickerson (Figure 19).

Ces solvants ont un pouvoir d'extraction plus élevé que l'eau si bien que les extraits ne contiennent pas uniquement des composés volatils mais également bon nombre de composés non volatils tels que des cires, des pigments, des acides gras et bien d'autres substances <sup>[21]</sup>.



**Figure 19** : appareil de Soxhlet et appareil de Lickens-Nickerson<sup>[21]</sup>

### II-5.7. Extraction assistée par micro-onde

Cette technique d'extraction a été développée au cours des dernières décennies à des fins analytiques. Le procédé consiste à irradier par micro-ondes de la matière végétale broyée en présence d'un solvant absorbant fortement les micro-ondes (le méthanol). Il permet l'extraction de composés polaires ou bien en présence d'un solvant n'absorbant pas les microondes (hexane) pour l'extraction de composés apolaires <sup>[24]</sup>.

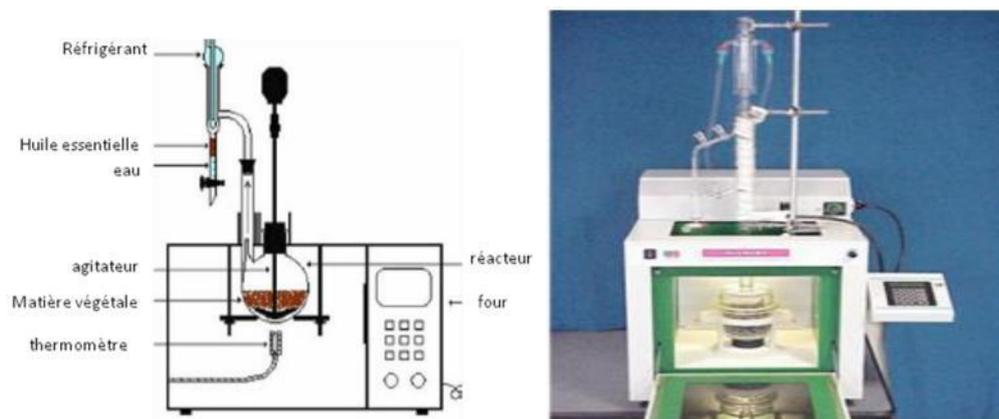


Figure 20 : Extraction assistée par micro-onde<sup>[24]</sup>

## II-6. Domaine d'application des huiles essentielles <sup>[25]</sup>

### II-6.1. Industrie cosmétiques

L'utilisation courante d'une huile essentielle en droguerie, savonnerie, parfumerie, met en jeu des produit modifié dont les propriétés olfactives sont plus importantes que la pureté de l'essence, d'où l'essence, d'où un grand nombre d'huile « coupées ».

### II-6.2. Industrie pharmaceutique

La connaissance de la structure chimique et de modalités d'action, conduira rapidement l'industrie pharmaceutique, à préparer des de synthés à activé identique à celle des agents extraits des plantes .L'isolement des principes actifs à contribué à l'tarissement de thérapeutique de plus en plus efficaces.

### II-6.3. Industrie agro-alimentaire

Les huiles essentielles sont souvent utilisées dans les aromes alimentaires sous forme d'essence concentrée au 1 /5e ou 1/10eme. D'après le même auteur, l'usage des huiles essentielles comme ingrédients aromatisants est un élément fondamental et traditionnel de la formulation des aromes .En plus du fait que les huiles essentielles entrent bien dans le cadre de la définition des « aromes naturelles », leur composition chimique est dans la majorité des cas d'une grande complexité, autant que celle des aromes authentiques eux-mêmes (parfois plusieurs centaines de constituants chimique).Et leur présence apporte un élément de perfonctinnement, d'harmonisation permettant de contribuer à la qualité de la reproduction de l'arome que l'on veut imiter.

## II-7. Toxicité des huiles essentielles :

Les Huiles essentielles contiennent des milliers de composants : elles sont très efficaces, mais aussi très dangereuses. Certains composants aromatiques peuvent être dangereux et toxique.

La toxicité des huiles essentielles (principalement des cétones mono terpéniques) est connue depuis le siècle dernier.

L'automédication (dangereuse) est favorisée par le fait que bon nombre de ces produits sont distribués en dehors du secteur pharmacies ; au mépris d'une législation qui réserve la distribution de certains d'entre eux aux pharmaciens garantissant ainsi un contrôle rigoureux d'identité et de conformité. Egalement les huiles essentielles de Lamiaceae ; peuvent se révéler dangereuses lorsqu'elles ingérées à forte dose.

Les intoxications décrites sont généralement consécutives à un usage inconsidéré (exp. 5 ml de l'huile essentielle). La symptomatologie de ce type d'intoxication est marquée par des épisodes de convulsions de type épileptique, parfois accompagnée de cyanose et entrecoupé de phases hypotoniques et hyporéflexique. Elle peut aussi comporter une perte de conscience. L'un des cas les plus récemment publiés révèle que 12 gouttes peuvent suffire pour induire une sensation de malaise rapidement suivie d'un épisode de convulsion tonic cloniques généralisées. La lipophile de ces huiles essentielles explique que leur toxicité peut se manifester aussi bien par voie orale que par voie rectale ou par voie transcutanée (exemple, avec des préparations pour bains) [22].

## II-8. Contrôle de qualité des huiles essentielles

Selon la pharmacopée française et européenne, le contrôle des huiles essentielles s'effectue par différents essais, comme la miscibilité à l'éthanol et certaines mesures physiques: indice de réfraction, pouvoir rotatoire et densité relative. La couleur et l'odeur sont aussi des paramètres importants. La meilleure carte d'identité quantitative qualitative d'une huile essentielle reste cependant le profil chromatographie en phase gazeuse. Il permet de connaître très exactement la composition chimique et de rechercher d'éventuelles traces de produits indésirables tels des pesticides ou des produits chimiques ajoutés.

Une huile essentielle pure et naturelle est caractérisée par sa composition strictement «végétale», contrairement aux essences synthétiques ou «identiques naturelles» intégralement reconstituées à partir de composés chimiques de synthèse [26]

# ***Chapitre II***

## **Généralité sur la corrosion des métaux**

## I. Généralité sur la Corrosion

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites: production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc [27]. La corrosion est un grand problème mondiale touche tous les secteurs sur tous dans l'industrie pétrolière, dans ce chapitre on peut présenter quelques notions principaux sur la corrosion, ces types, ces formes et les facteurs qui dues de cette problèmes [28].

### I-1. Historique

L'histoire complète de la corrosion n'est pas encore écrite. Mais il est certain qu'elle va de pair avec les découvertes des matériaux. En se reportant aux premiers âges de l'homme sur la terre, on se rend compte que les premiers matériaux utilisés étaient ceux qui se trouvaient à l'état naturel ou qui n'exigeaient qu'une simple transformation. L'or, l'argent et le bronze ont été utilisés, depuis les temps les plus reculés, tandis que le fer météorique a été employé au début de l'âge de bronze. Cependant, il devait se corroder très rapidement, car on a utilisé presque exclusivement le bronze par la suite.

La corrosion donc est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a du attendre les essais de Delarive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, la corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau, elle est typique de la corrosion par les gaz et se rencontre à haute température.

L'importance économique de la corrosion dans notre vie quotidienne, domestique ou industrielle, n'est plus à démontrer. Les dégâts causés par ce phénomène entraînent dans le monde des pertes qui se chiffrent chaque année à des milliards de dollars et sans méthodes de prévention et protection ces chiffres peuvent être plus élevés. De ce fait, le développement de technologies de protection plus sûres, économiques et non nuisibles à l'environnement représente un nouveau défi pour l'ingénieur qui devra posséder des connaissances scientifiques approfondies dans les domaines de l'électrochimie et de corrosion des métaux, il devra se familiariser avec les méthodes expérimentales modernes ainsi que les nouveaux matériaux[27].

## I-2. Définition de la corrosion

En général, la corrosion d'un métal est l'interaction entre ce métal et son environnement. Cette interaction conduit à une modification mesurable du matériau et de ses propriétés, et à une dégradation d'une propriété fonctionnel le du métal (propriété mécanique, esthétique, électrique, etc.) [27].

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [29].

## I-3. L'origine de la corrosion [28]

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

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

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

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

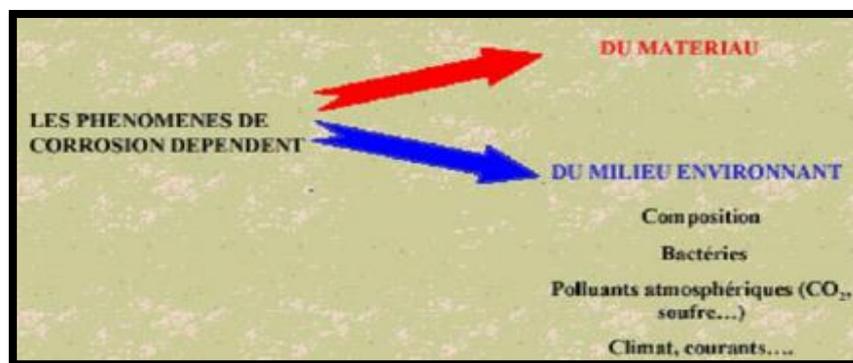


Figure 21: La nature des paramètres dues la corrosion [24].

#### I-4. Aspect économique de la corrosion <sup>[30]</sup>

Les effets directs ou indirects de la corrosion sont résumés ci-après :

- coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer,
- coût de l'entretien et du contrôle (mise en peinture, protection cathodique) ,
- coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles,
- augmentation des coefficients de sécurité,
- contamination du produit par les produits de corrosion,
- arrêt de production.

#### I-5. Différents 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 :

- Corrosion chimique,
- Corrosion électrochimique,
- Corrosion bactérienne (biocorrosion).

##### I-5.1. 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'O<sub>2</sub>, gaz H<sub>2</sub>S et gaz CO<sub>2</sub>). 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 CCl<sub>4</sub>) peut être considérée comme une corrosion chimique.

Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides<sup>[7]</sup>.

##### I-5.2. 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) <sup>[31]</sup>.

### I-5.3. Corrosion bactérienne (biocorrosion)

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<sup>[32]</sup>.

## I-6. Les formes de la corrosion

Le processus de la corrosion des métaux prend quelques nombreux de formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodé.

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles: la corrosion généralisée et la corrosion localisée<sup>[23]</sup>.

### I-6.1. Corrosion uniforme (généralisée)

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides. Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque.

La corrosion généralisée est la forme la plus répandue et peut être détectée longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de la structure métallique <sup>[33]</sup>.

Les conséquences d'une corrosion uniforme sont une diminution de l'épaisseur de métal par unité de temps (ou une perte de poids par unité de surface par unité de temps) si les produits de corrosion sont solubles, ou un dépôt plus ou moins uniforme de ces produits s'ils sont insoluble.

La corrosion uniforme peut être limitée ou empêchée par un choix approprié du matériau, y compris l'utilisation de revêtements métalliques ou organiques, la modification du milieu (pH, température, concentrations d'oxygène dissous et impuretés électroactives, ajout d'inhibiteurs, etc.) <sup>[34]</sup>.



**Figure 22 :** Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier<sup>[34]</sup>

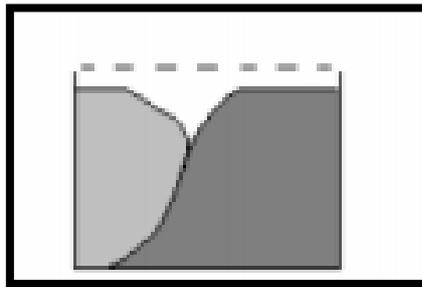
### I-6.2. La corrosion localisée

Le premier type affectant la totalité de la structure du métal, n'est pour cette raison préjudiciable que sur le plan de l'esthétique mais ne modifie que très peu les propriétés mécaniques du matériau.

Au contraire, la corrosion localisée est plus dangereuse car les dégâts qu'elle provoque en profondeur diminue fortement la résistance du métal en général ce type de corrosion se manifeste sur les matériaux qui présentent une hétérogénéité sur leur surface. Les formes de corrosion localisées sont nombreuses mais il est possible de distinguer les souvent rencontrées<sup>[35]</sup>.

#### I-6.2.1. Corrosion intergranulaire

Elle se manifeste aux joints intergranulaires. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains<sup>[36]</sup>.



**Figure 23 :** Corrosion intergranulaire<sup>[36]</sup>

#### I-6.2.2. Corrosion caverneuse

Le processus de la corrosion caverneuse est proche de celui par piqure. Il est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des trous, sous des dépôts et dans des joints ou crevasses. Cette solution s'appauvrit en oxygène et s'acidifie<sup>[37]</sup>.

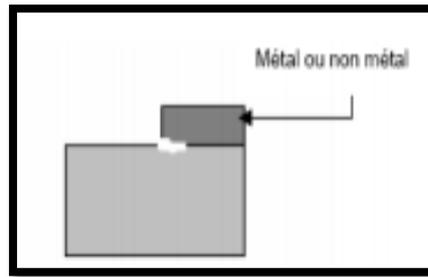


Figure 24 : corrosion caverneuse<sup>[37]</sup>

### I-6.2.3. Corrosion galvanique

C'est des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Les zones où se produisent les réactions anodiques et cathodiques sont distinctes. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu <sup>[37]</sup>.

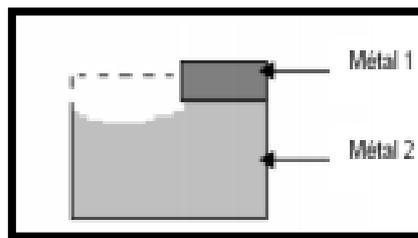


Figure 25 : corrosion galvanique<sup>[37]</sup>

### I-6.2.4. Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste intacte <sup>[37]</sup>.

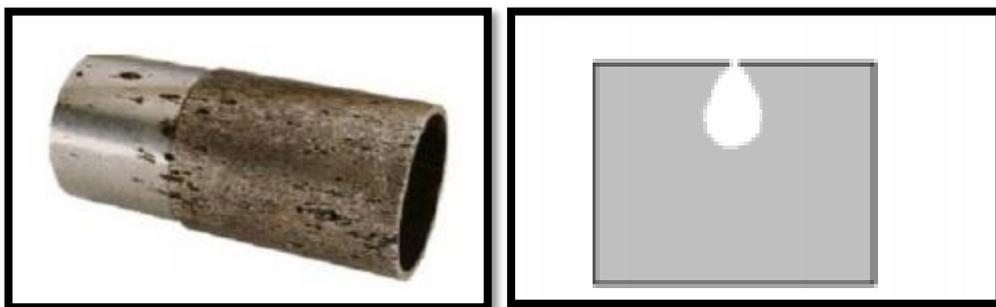


Figure 26 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable<sup>[37]</sup>

### I-6.2.5. Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant, aller jusqu'à rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un corrosif<sup>[37]</sup>.

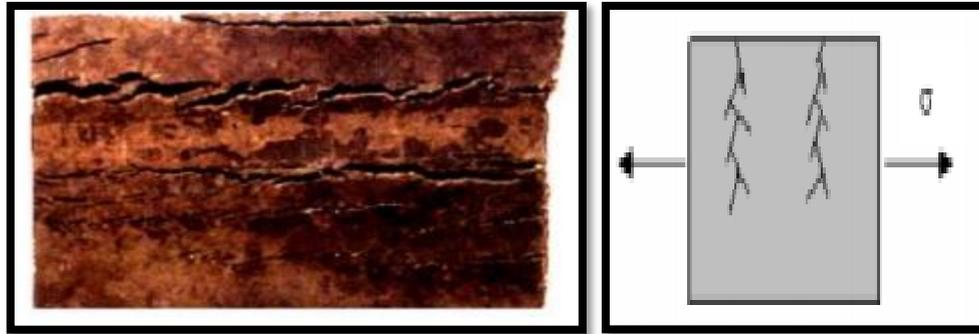


Figure 27 : Fissures de CSC<sup>[37]</sup>

### I-6.2.6. Corrosion sélective

Ce type est dû à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse<sup>[38]</sup>.

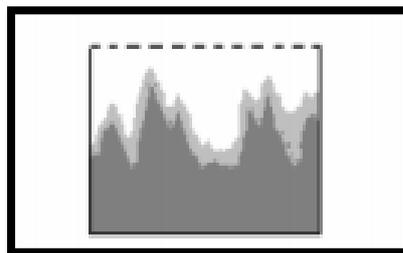


Figure 28 : Corrosion sélective<sup>[38]</sup>

### I-6.2.7. Corrosion érosion :

Cette forme de corrosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide<sup>[38]</sup>.

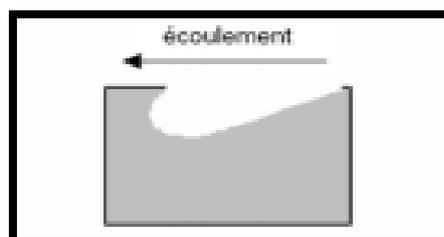
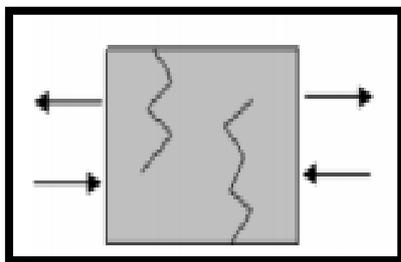


Figure 29 : Corrosion érosion<sup>[38]</sup>

**I-6.2.8. Corrosion fatigue :**

Ce type est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire <sup>[38]</sup>.



**Figure 30 :** Corrosion fatigue<sup>[38]</sup>

**I-7. Facteurs de corrosion** <sup>[28]</sup>

Certains facteurs dus à la corrosion des métaux, ils peuvent être classés en quatre groupes principaux.

**Tableau 2 :** Facteurs de corrosion<sup>[28]</sup>

<b>Facteur liés au milieu.</b>	<b>Facteurs liés au métal.</b>	<b>Facteurs définissant le mode d'emploi.</b>	<b>Facteur dépendants du temps.</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentration du réactif oxydant,</li> <li>- Teneur en oxygène et autre gaz dissous,</li> <li>- Résistivité du milieu,</li> <li>- Acidité du milieu,</li> <li>- Température,</li> <li>- Pression,</li> <li>- Présence de bactéries,</li> <li>- Vitessed'écoulement.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Homogénéité du métal,</li> <li>- Composition de l'alliage ,</li> <li>- Tendance à la passivation,</li> <li>- Impuretés,</li> <li>- Traitement thermique et mécanique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat de surface,</li> <li>- Forme des pièces,</li> <li>- Emploi d'inhibiteur,</li> <li>- Procédés d'assemblage (assemblage sous tension, couplage galvanique ...).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fatigue,</li> <li>- Modification des dépôts protecteurs,</li> <li>- Dégradation des revêtements</li> <li>- Protecteurs.</li> </ul>

## I-8. Définition de l'acier

L'acier est un alliage à base de fer additionnel d'un pourcentage de carbone (de 0.008% en masse min). Sa teneur en carbone peut aller jusqu'à 1.2%. Au-delà on parle d'aciers sauvages. Le carbone a une influence considérable (et assez complexe) sur les propriétés mécaniques des aciers : au-dessous de 0.008 %, l'alliage est malléable et c'est pratiquement de fer pur au-delà de 2.11 %, les inclusions de carbone sont sous forme de graphite fragilisent la microstructure et on parle de fontes. L'augmentations de la teneur en carbone a tendance à améliorer la résistance mécanique de l'alliage. Pour des aciers ordinaires, ne contenant pas d'éléments d'alliage on peut distinguer : L'acier doux, mi-doux, dur, mi-dur et extra durs (classification traditionnelle). On peut obtenir des aciers ayant des propriétés très variées grâce à l'ajout des éléments d'addition et la mise en œuvre de traitements thermiques appropriés.

On modifie également les propriétés des aciers en ajoutant d'autres éléments, principalement métalliques, et on parle d'aciers alliés. De plus, on peut encore améliorer grandement leurs caractéristiques par des traitements thermiques (notamment les trempes) prenant en surface ou à cœur de la matière ; on parle alors d'aciers traités.

Outre ces diverses potentialités, et comparativement aux autres alliages métalliques, l'intérêt majeur des aciers réside d'une part dans le cumul de valeurs élevées dans les propriétés mécaniques fondamentales :

- résistance aux efforts : module d'élasticité, limite élastique, résistance mécanique ;
- dureté ;
- résistance aux chocs (résilience) <sup>[35]</sup>.

## I-9. Classification de L'aciers <sup>[38]</sup>

Plusieurs classifications des aciers se font sur la base de la composition chimique, le procédé d'élaboration et le mode d'emploi. On s'intéresse à quelques classifications :

### I-9.1. Classification selon leur composition chimique

On a désigné des alliages de fer et de carbone sous le nom aciers non alliés ou aciers au carbone, des alliages de fer plus ou moins carburés et d'autres éléments, en générale métalliques sous le nom d'acier alliés.

**a- Acier au carbone :** Contiennent du carbone en proportion croissante, du magnésium en proportion supérieure au carbone et des traces de phosphore de silicium et de soufre [38].

**Tableau 3 :** Classification des aciers suivant la composition chimique<sup>[38]</sup>

Qualité	C (%)	Mn (%)	P (%)	Si (%)	S (%)	Allong (%)
Extra-doux	0.15	0.4	0.04	0.03	0.02	30
Doux	0.25	0.4	0.04 0.06	0.03 0.10	0.02 0.03	25
mi-doux	0.35	0.4	0.06	0.15	0.03	20
mi-dur	0.45	0.5	0.06	0.20	0.03	15
Dur	0.55	0.6	0.06	0.25	0.03	10
Extra-dur	0.65	0.7	0.06	0.3	0.03	5

**b- Acier alliés :** Composition variable suivant l'emploi, les éléments alliés sont en proportion variant généralement entre 0 et 5% [38].

**Tableau 4 :** les éléments alliés des aciers alliés<sup>[38]</sup>

Elément allié	Ratio (%)	Observations
Carbone	0.2÷0.7	
Silicium	0.1÷0.7 2÷4 (aciers spéciaux)	Ressortstôles de transf.
Magnésium	0.3÷0.8 12÷14 (aciers très durs)	Voisferrées
S,P,Cu,Ni,Cr,V,M Olybdène	< 0.1	

## 2. Classification par le mode d'emploi

On distingue les types suivant :

**a) Les aciers de construction :** Ils sont utilisés pour la construction,

**b) Les aciers à propriétés physiques et chimiques spéciales:** ils contiennent les aciers inoxydables, les aciers à propriétés magnétiques spéciales, les aciers à propriétés de dilatation, etc...

**c) Les aciers à outils :** ils sont utilisés dans la fabrication d'instruments (permettant de façonner les matériaux). Les nuances d'aciers à outils sont rangées selon le mode de travail de l'outil, en quatre classes comme le montre le tableau

**Tableau 5 :** les classes d'aciers à outils<sup>[38]</sup>

Classes	Caractères communs
Aciers à outils au carbone	Aciers d'usage général
Aciers à outils alliés pour travail à froid	Aciers à haut résistance
Aciers à outils alliés pour travail à chaud	Aciers résistant aux chocs thermiques
Aciers rapides	Aciers sur carburés

## II- Inhibiteur de corrosion

### II-1. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante: un inhibiteur est une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [37].

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dites inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petite quantité à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal.

D'une manière générale un inhibiteur doit:

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico- chimiques, en particulier la résistance mécanique,
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis à-vis des oxydants,
- être stable aux températures d'utilisations,
- être efficace à faible concentration,
- être compatible avec les normes de non-toxicité,
- être peu onéreux [33].

### II-2. Conditions et domaines d'utilisation [39]

Leurs domaines traditionnels d'application sont:

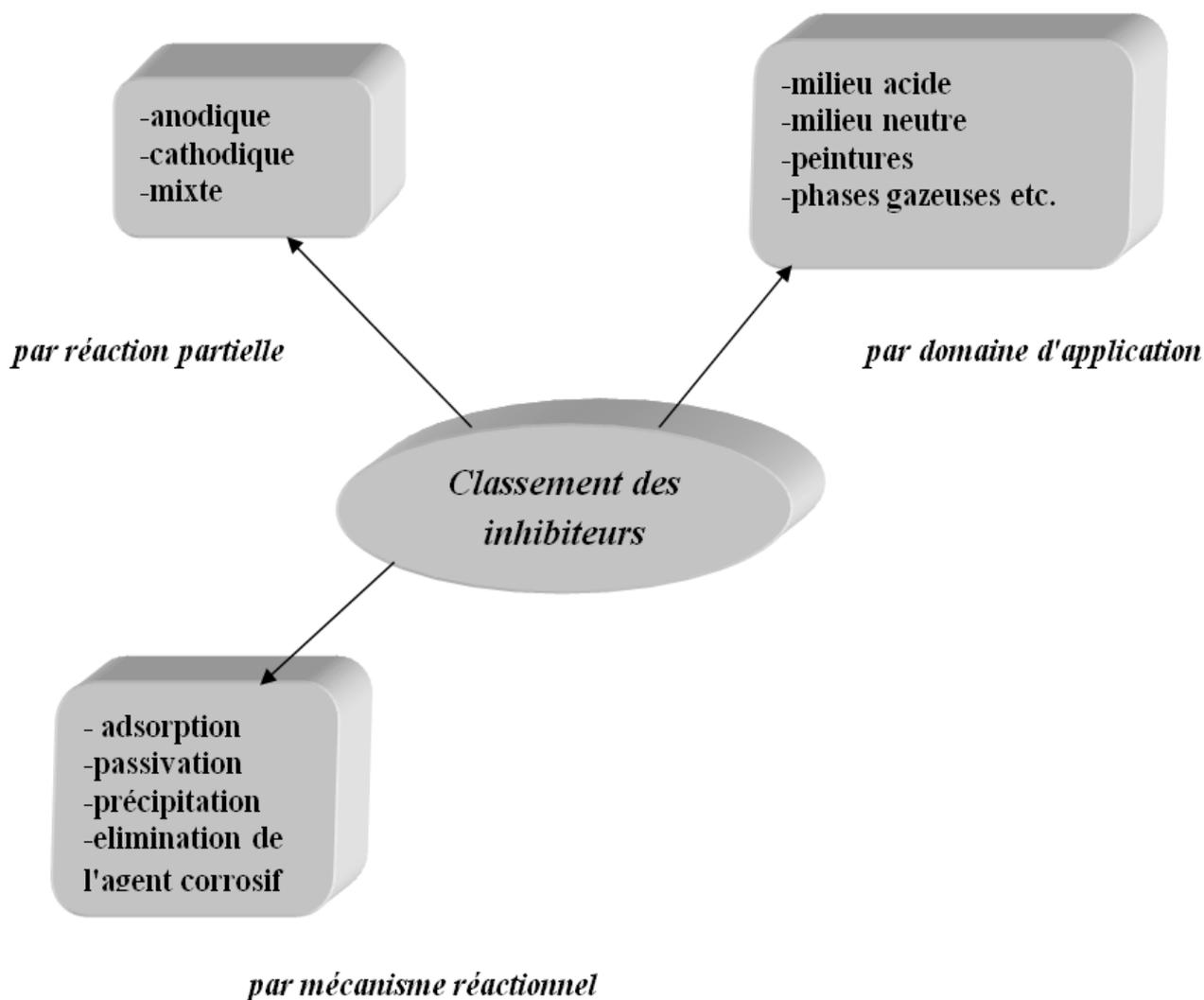
- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de chaudières, eaux de procédés industriels)
- L'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport) ;
- L'industrie des peintures sur métaux;

La protection temporaire des métaux durant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (décapage acide, nettoyage, stockage, ...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage,

taraudage, forage, filetage, etc.

### II-3. Classes d'inhibiteurs

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); le mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), les mécanismes d'interface (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ou encore le domaine d'application <sup>[39]</sup>.



**Figure 31** : classements des inhibiteurs

### II-3.1. Classification selon la nature des molécules de l'inhibiteur

#### II-3.1.1 Inhibiteurs inorganiques

Les molécules inorganiques sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité ou en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. La quasi-totalité de ces molécules contiennent de l'oxygène dans leur formule. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants (sels d'acide faible et de base forte) ou en inhibiteurs passivants (nitrites et oxo-anions de type  $\text{MeO}_4^{x-}$ ). Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. 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 <sup>[40]</sup>.

#### II-3.1.2. Inhibiteurs organiques <sup>[28]</sup>

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif (les atomes N, S, P, O) susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

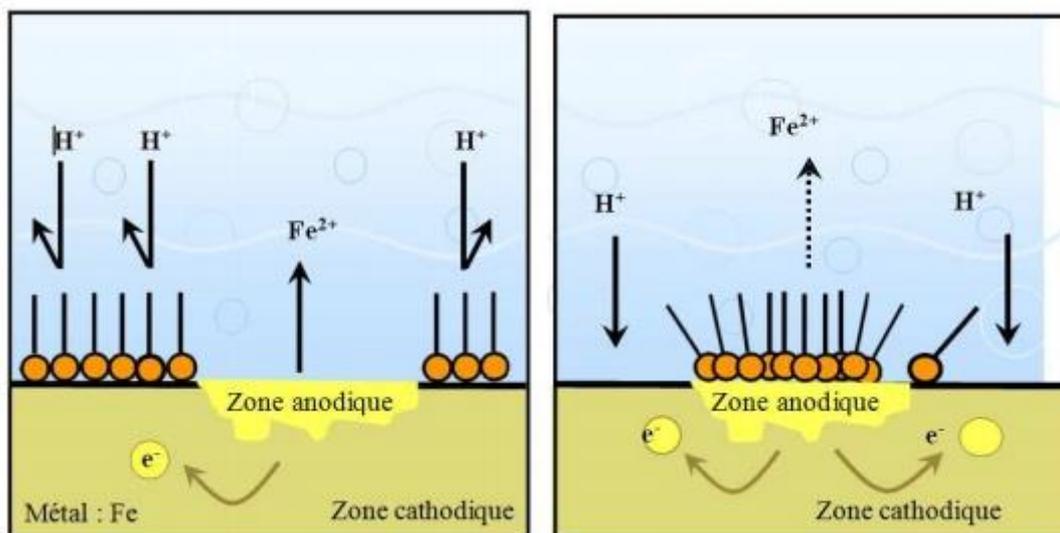
- la radicale amine ( $-\text{NH}_2$ ),
- le radical hydroxyle ( $-\text{OH}$ ),
- le radical carboxyle ( $-\text{COOH}$ ),
- le radical mercapto ( $-\text{SH}$ ).

### II-3.2. Classification selon le mécanisme d'action

#### II-3.2.1. Mécanisme 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 (figure 32) 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 du dioxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $\text{H}^+$  en milieu acide), voire les deux <sup>[41]</sup>.



**Figure 32 :** Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide<sup>[41]</sup>

### II-3.2.2. Mécanisme d'action interfacial

Ce deuxième mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

Ces derniers 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); conduisant à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité. Il existe cependant des exceptions à ces règles de comportement et par exemple, certaines molécules organiques agissent par simple adsorption à la surface du métal (cas des amines filmantes pour la protection de l'acier) en milieu aqueux de pH neutre<sup>[39]</sup>.

### II-3.3. Classification selon le domaine d'application<sup>[40]</sup>

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on

les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins.

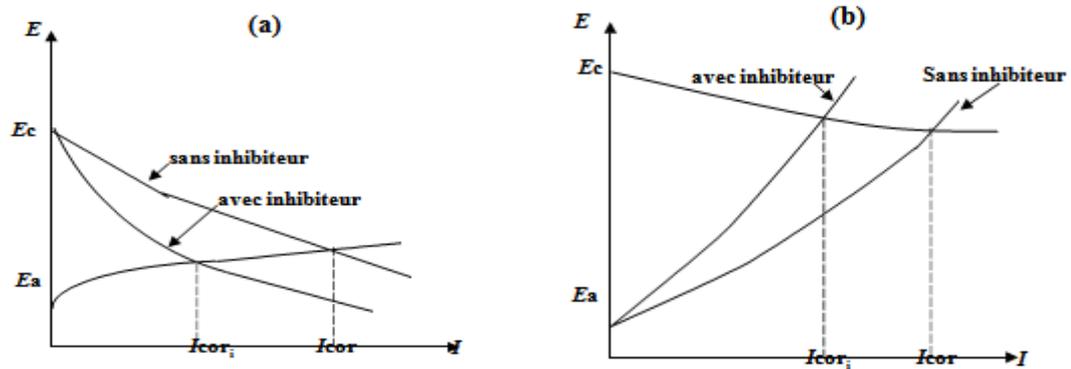
Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage: instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

#### II-3.4. Classification selon les réactions électrochimiques partielles <sup>[40]</sup>

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles:

- les inhibiteurs anodiques,
- les inhibiteurs cathodiques,
- les inhibiteurs mixtes.

La figure 33 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer. Quand la corrosion est sous contrôle cathodique (la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes) et quand l'inhibiteur est cathodique, la surface des cathodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. Même si la quantité d'inhibiteur ajoutée est insuffisante pour recouvrir toutes les cathodes, l'intensité du courant de corrosion diminue (Figure 33. a). Si l'inhibiteur est anodique (Figure 33. b), la surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, anodique et cathodique, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.



**Figure 33 :** a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique<sup>[40]</sup>

## II-4. Les méthodes d'évaluation de la corrosion <sup>[40]</sup>

### II-4.1. La gravimétrie

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion d'un métal exposé à une solution électrolytique, les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique. La méthode de perte de masse est d'une mise en oeuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important <sup>[42]</sup>, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse  $\Delta M$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V = \Delta M / S \cdot t$$

$V$  peut être exprimé en  $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ .

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E(\%) = [(V - V_{inh}) / V] \times 100\%$$

Où  $V$  et  $V_{inh}$  sont les vitesses de corrosion après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur <sup>[40]</sup>.

## II-4.2. Méthodes électrochimiques <sup>[40]</sup>

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

## II-4.3. Méthode stationnaire: courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

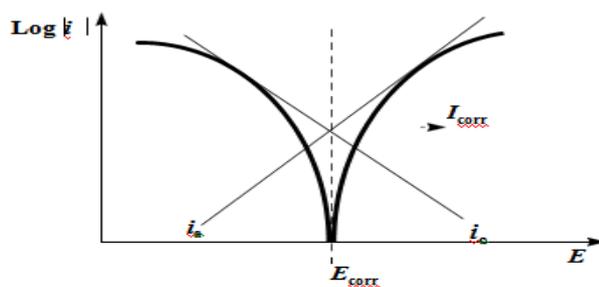
Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ), les courants limites de diffusion.

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique:

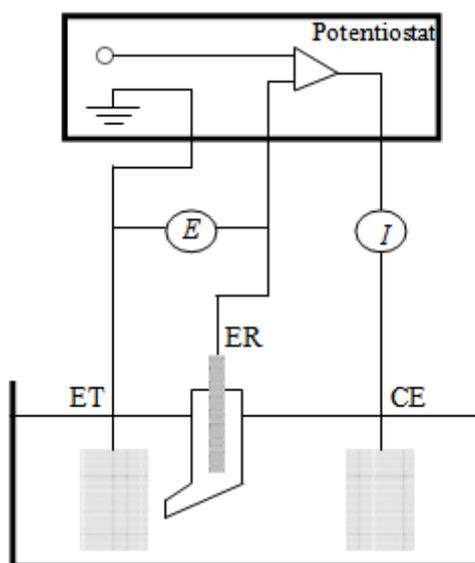
- Cinétique d'activation pure,
- Cinétique mixte (activation + diffusion),
- Cinétique de diffusion pure.

La description détaillée du mode de détermination de  $I_{\text{corr}}$  et  $E_{\text{corr}}$  a été réalisée précédemment. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure 34) <sup>[40]</sup>.



**Figure 34 :** Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel<sup>[40]</sup>

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes (Figure : 35) est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.



**Figure 35 :** Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode<sup>[40]</sup>

#### II-4.4. Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir: les méthodes de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps. La S.I.E. est employée aujourd'hui dans les

domaines suivants :

- la photoélectrochimie,
- l'interface semi-conducteur / électrolyte,
- l'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption,
- la bioélectrochimie,
- la corrosion et son inhibition<sup>[40]</sup>.

# ***Chapitre III***

## **Matériels et Méthodes**

## Introduction

Ce Chapitre est consacré à la description du dispositif de mesures et conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'action inhibitrice de l'arginine vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux ordinaire. Le milieu corrosif est constitué d'une solution de HCl.

Le choix de cette plante comme substance inhibitrice repose sur sa disponibilité et surtout sa non-toxicité. De plus, il est considéré comme étant un produit naturel contrairement aux inhibiteurs classiques qui, outre leur degré de toxicité, leur élimination pose un problème pour l'environnement.

Nous utilisons ici, les techniques gravimétriques afin de quantifier la vitesse de corrosion et aussi pour évaluer l'efficacité d'inhibition.

Avant de procéder à la réalisation expérimentale pour l'étude de la corrosion et son inhibition; la préparation des échantillons (acier), des solutions électrolytiques HCl. Ainsi que des solutions inhibitrices.

### I- Criblage photochimie de la plante romarin

#### I-1. Composition chimique de romarin

Des études antérieures ont confirmé que la plante de romarin contient des huiles essentielles. Ceci est démontré par la méthode d'hydrodistillation. L'apparition d'une couche huileuse sur une surface de distillat.

##### I-1.1. Test des alcaloïdes :

5g de la plante séchée et broyée sont mélangés avec 50ml 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 13.5g de HgCl<sub>2</sub> dissous dans 20ml 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.



Figure 36 : Détection des alcaloïdes.

**I-1.2. Teste des flavonoïdes**

On met 10g 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 (NH<sub>4</sub>OH). L'apparition de la couleur jaune clair indique la présence des flavonoïdes.



**Figure 37** : Détection des flavonoïdes.

**I-1.3. Test des tanins :**

On prend 5g de la poudre, l'extraction est réalisée avec 20ml d'alcool éthylique (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), en suit on filtre après 15 min d'agitation.

Puis on test le filtrat avec quelque gouttes de FeCl<sub>3</sub>, l'apparition de couleur verte indique la présence de tanins.



**Figure 38** : détection des tanins.

**I-1.4. Teste des saponisides :**

Dans un Erlen à col rodé renfermant 80 ml d'eau distillée on introduit 2g 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 longueur. La formation d'une mousse qui dure quelque instant indique la présence des saponines.



**Figure 39** : détection des saponisides.

#### I-1.5. Teste des stérols non saturés et terpènes :

Prendre 5g de la poudre séchée, la dissoudre dans 20ml de chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), puis on filtre. On ajoute au filtrat 1 ml de l'acide sulfurique concentré ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), avec précaution sur les parois du tube à essai. Le point de rencontre entre les deux phase, l'apparition d'un couleur voilé ou marron qui vire vers le gris, indique la présence des stérols non saturé et des terpènes.



**Figure 40** : détection des stérols non saturés et terpènes.

#### I-1.6. Teste des Anthocyanes :

1 g de poudre sèche est macéré dans 10 ml d'eau distillée, on porte au bouillant pendant 15 min, en suite on filtre, ajouter quelque gouttes de :

- 1-  $\text{HCl}$
- 2-  $\text{NH}_4\text{OH}$

Le changement de couleur indique la présence des anthocyanes.



**Figure 41** : 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.



**Figure 42** : détection des leucoanthocyanes.

### I-1.8. Test 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 voilé, indique la présence de l'amidon.



**Figure 43** : détection de l'amidon.

### I-1.9. Test des glucosides :

Mettre deux gouttes 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.



Figure 44 : détection des glucosides.

## I-2. Extraction des huiles essentielles

### I-2.1. Méthode Hydro-distillation

L'extraction des huiles essentielles de romarin a été effectuée par Hydro-distillation. Une ébullition pendant 6 heures de 140 g de romarin (séché à l'ombre et broyé) avec 600 ml d'eau distillée dans un ballon tri cols surmonté d'une colonne reliée à un réfrigérant. La récupération de l'huile se fait à l'aide d'une erlenmayer.



Figure 45 : montage d'hydrodistillation

### I-2.2. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une méthode de purification basée sur la différence de solubilité d'un soluté dans deux phases non miscibles.

En chimie organique, on utilise habituellement une phase aqueuse et une phase organique.

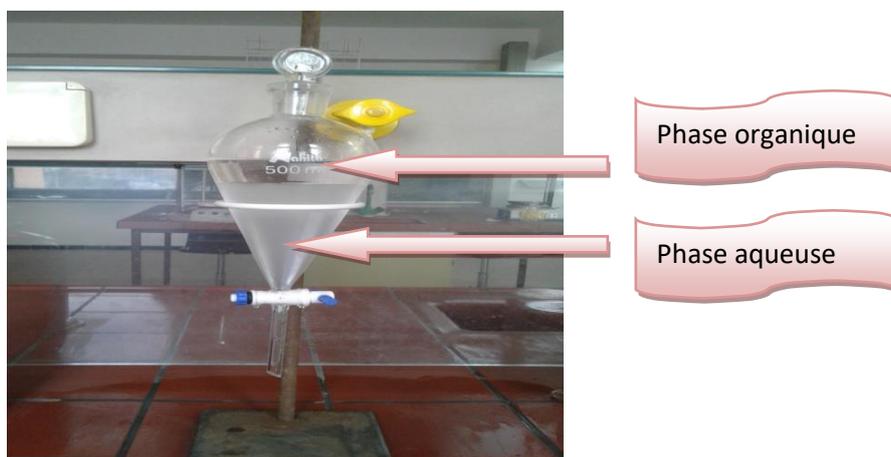


Figure 46 : Extraction liquide-liquide.

#### ✓ Relargage

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

#### ✓ Décantation

On verse le distillat obtenu dans une ampoule à décanter, puis on ajoute 150 ml de cyclohexane (3 fois). Après l'agitation et la décantation, 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).

#### ✓ Séchage

On suite on ajoute le sulfate de magnésium ( $\text{Mg SO}_4$ ) pour éliminer les traces d'eau.

#### ✓ Évaporation

Après la filtration on obtient une solution, on à fait évaporer le solvant dans un évaporateur rotatif. L'huile essentielle récupérée après l'évaporation et quantifiée (pesée).



**Figure 47** : évaporateur rotatif (ou rotavap)

### I-2.3. Calcul du rendement

Le rendement en huile essentielle (RHE) est défini comme étant le rapport entre la masse d'huile essentielle obtenue après l'extraction ( $M'$ ) et la masse de la matière végétale utilisée ( $M$ ). Le rendement est exprimé en pourcentage, il est exprimé par la formule suivante:

$$\text{RHE}(\%) = \left[ \frac{M'}{M} \right] \times 100$$

RHE : Rendement en huile essentielle en %.

$M'$  : Masse d'huile essentielle en gramme.

$M$  : Masse de la matière végétale sèche utilisée en gramme.

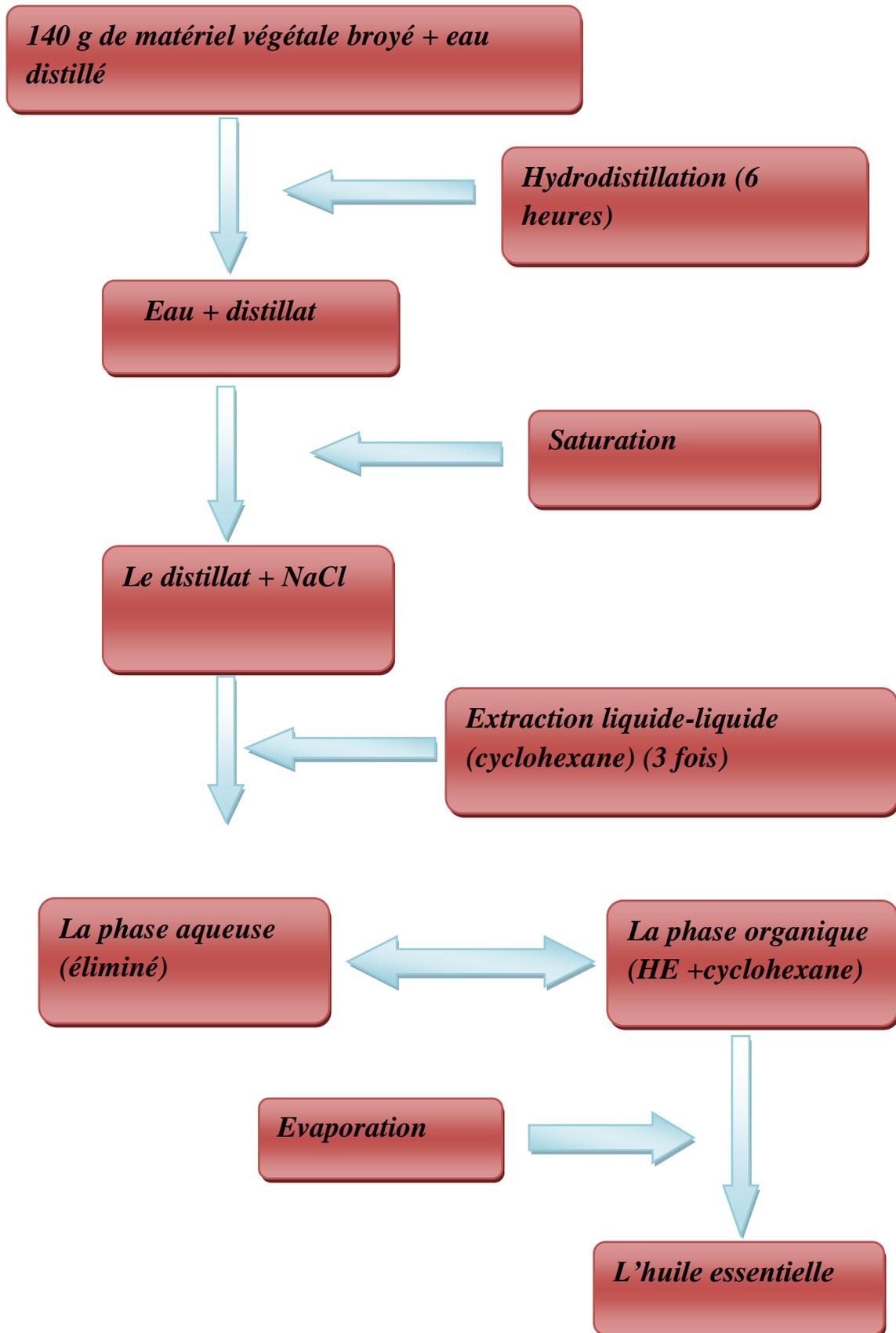


Figure 48 : protocole d'extraction de l'huile essentielle.

## II- Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion

### II-1. Matériau

#### II-1.1. Caractéristiques des aciers (X60)

L'acier API 5L X60 est un acier au carbone désigné par sa limite élastique (60).

- API 5L signifie : pipeline.
- X60 signifie : le grade de l'acier. Les autres grades sont, par exemple, A, B, X42, X70.
- Le chiffre 60 signifié : 60000 psi, c'est la limite élastique de l'acier en psi « pound per square inch » (livre par pouce carré)

#### II-1.2. Les propriétés chimiques :

Le matériau d'étude est l'acier micro allié de norme API 5L X60 destinée pour la fabrication des tubes hélicoïdaux. L'acier présente une fine microstructure de type ferrito-perlitique. la composition chimique est donnée après prise d'échantillon sur machine SPECTRO. Le tableau donne la composition chimique de l'acier grade API 5L X60 <sup>[43]</sup>.

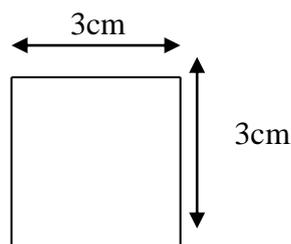
**Tableau 6:** Composition chimique de l'acier X60 étudié.

<b>Eléments</b>	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Co	Cu
<b>[%] en poids</b>	0.2123	0.380	0.35	0.015	0.015	0.025	0.024	0.013	0.067	0.007	0.029
<b>Eléments</b>	Nb	Ti	V	W	Sn	V+Nb		Fe	B	(S+P)	Ceq
<b>[%] en poids</b>	0.078	0.00	0.003	0.004	0.02	0.082		97.8	0.000	0.031	0.45

## II-2. Préparation des échantillons

### II.2.1. Découpage

Les échantillons ont été découpés de diamètre 3 cm La forme et les dimensions des échantillons, utilisés dans les essais, sont données sur la figure.



**Figure 49 :** Forme et dimensions des échantillons en cm



**Figure 50** : l'échantillon de l'acier X60

### II-2.2. Polissage

La préparation des surfaces des échantillons est effectuée avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante: 60 à 1200 mesh. Ensuite, on rince la pièce à l'eau distillée et séchés à l'aide d'un séchoir électrique afin d'obtenir une surface lisse, ayant un aspect d'un miroir.

Ensuite, les échantillons sont rincés avec de l'acétone, lavés avec de l'eau distillée, séchés pour quelques secondes et sont immergés immédiatement dans la solution corrosive.



**Figure 51** : l'appareille de polissage (polisseuse)

### II-3. Préparation des milieux corrosifs

Les milieux corrosifs sont classés sous deux types. Soit sans inhibiteurs (blancs) ou avec inhibiteurs. HCl 2 M obtenue à partir de dilution d'acide chlorhydrique commercial par l'eau distillé.

Les solutions ont été obtenues de la manière suivante:

Masse moléculaire HCl est  $M = 36.46 \text{ g/mol}$ .

La densité HCl est  $d = 1.177 \text{ Kg/L}$ .

La degré de pureté HCl est  $p = 36\%$ .

Il ne reste plus qu'à prélever ce volume et ajouter le volume d'eau nécessaire pour obtient une solution 2M dans une fiole jaugée de 1L.

On prépare 4 solution de différent concentration (1M, 0.5M, 0.25M) par la dilution de la dernier solution 2M.



**Figure 52** : Les solutions de HCl

## II. 4. Matériel végétale (solution inhibitrice)

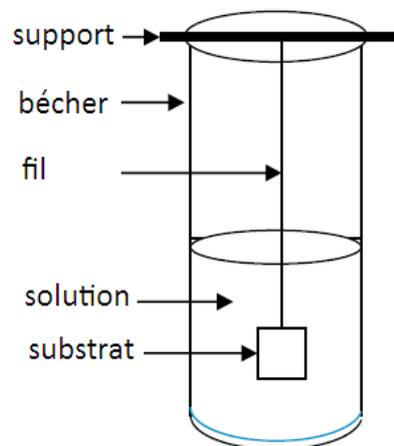
Les échantillons de romarin utilise aux cours de notre travail ont été récupérés auprès de Ain zaatot; wilaya de Biskra. La partie aérienne (tiges, feuilles) ont été récoltes au mois de novembre.

L'échantillon est ramené au laboratoire est nettoyé, séché de l'ombre et à la température ambiante, une fois plante de romarin est sec, les organes concédera la partie aérien sont sépare de leur tiges.

## II.5. Techniques d'essais (Etude gravimétrique)

### II-5.1. Dispositif expérimental

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



**Figure 53:** Dispositif pour l'étude gravimétrique.

Les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique.

Dans cette étude, on a effectué des essais de perte de masse dans deux milieux différents. Le premier est HCl (sans inhibiteur) de différent concentrations (2M, 1M, 0.5M, 0.25M) et la deuxième est HCl avec inhibiteur.

## a- Sans inhibiteur (blanc) :

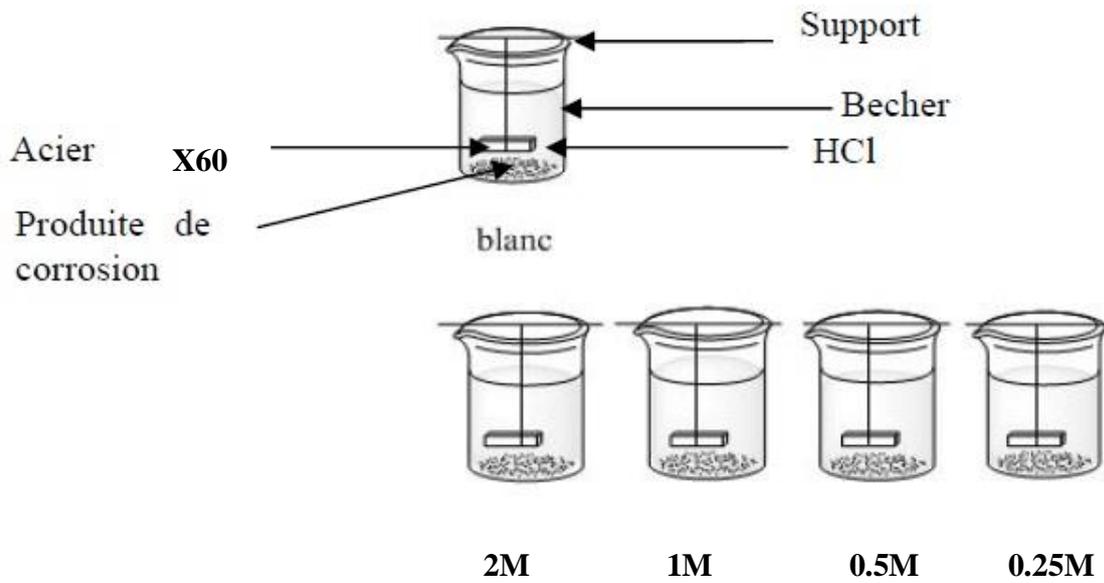


Figure 54 : dispositif expérimental (sans inhibiteur)

## b- Avec inhibiteur :

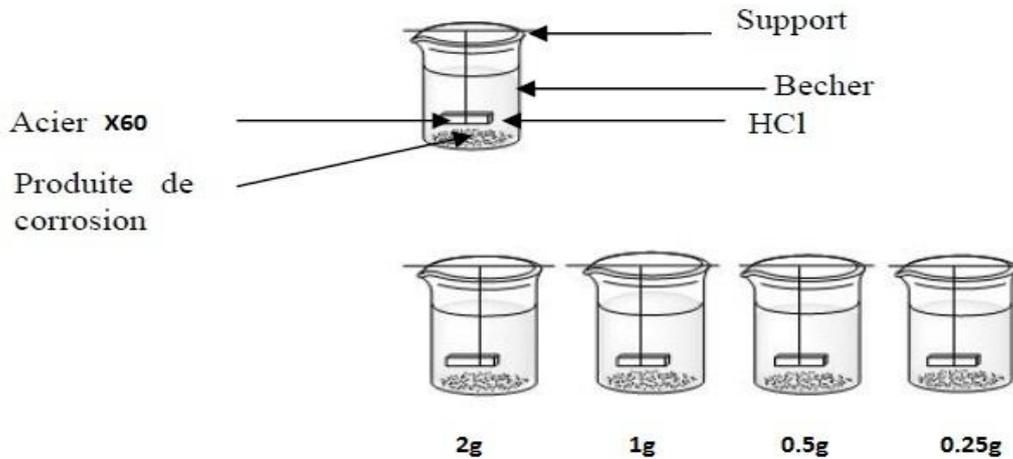


Figure 55 : dispositif expérimental (avec inhibiteur)

## II-5.2.Mode opératoire :

Après avoir préparé les pièces pour les mesures de masse initiale, on procède à la pesée soit  $M_1$ , ensuite à la préparation des solutions électrolytiques avec les concentrations choisies des inhibiteurs. La pièce est ensuite placée en position inclinée dans le bécher que l'on ferme hermétiquement.

**Après 24h :**

On verse de l'eau distillée dans des boîtes de pétri numérotées, ensuite on tire les béchers du thermostat, 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  $M_2$  à l'aide d'une balance analytique de précision à 0.001 g.

Le taux de corrosion (ou vitesse de corrosion) est calculé par l'équation (1). L'efficacité inhibitrice de chaque produit est calculée en utilisant l'équation (2).

L'inconvénient majeur de cette méthode résulte dans la difficulté d'éliminer complètement les produits de corrosion sans attaquer le métal de base.

**II-5.3. Expressions de  $V_{corr}$  et  $E\%$  :**

Les valeurs de la vitesse de corrosion  $V_{corr}$  et de l'efficacité inhibitrice  $E\%$  sont estimées par les formules suivantes :

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

Où  $\Delta m = (m_i - m_f)$  étant la perte de masse exprimée en mg,  $S$  étant la surface du substrat et  $t$  le temps de séjour du substrat dans la solution.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E(\%) = (V - V_{inh}) / V \times 100\% \quad (2)$$

Où  $V$  et  $V_{nh}$  représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur<sup>[42]</sup>.

**II-6. Technique analyse de la surface**

Le spectroscope optique où électronique ont été mise à contribution pour contrôler et vérifier les variations des composés formés à sur la surface des métaux pendant les traitements de passivation électrochimiques.



**Figure 56 :** Le spectroscope optique

# ***Chapitre IV***

## **Résultats et discussions**

## Résultats et discussions

### I-1. Criblage phytochimique

Afin de détecter la présence de certains composés chimiques dans la plante du Romarin, 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 7:** résultats des testes phytochimiques de la plante du Romarin

Composition chimique	Résultat	
<b>Huile Essentielle</b>	+++	 <p>Couche huileuse</p>
<b>Alcaloïdes</b>	-	 <p>Précipité blanc jaunâtres</p>
<b>Flavanoides</b>	+++	 <p>Jaune claire</p>

<b>Tanins</b>	++	 Verte
<b>Saponisides</b>	+++	 Formation d'une mousse
<b>Stérole et terpène</b>	+++	 marron
<b>Antocyanes</b>	-	 Changement de couleur

<p><b>L'amidon</b></p>	<p>-</p>	 <p>Bleu violé</p>
<p><b>Glucosides</b></p>	<p>++</p>	 <p>Rouge brique</p>
<p><b>leucoanthocyanes</b></p>	<p>+</p>	 <p>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 Romarin riches en quantités importantes de substances organiques azotés et parfois oxygénés. Ces substances généralement sont hétérocycliques aromatiques tel que : Tanins Saponosides, Flavonoïdes 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 organoleptique de l'huile essentielle

Nous rappelons que l'extraction d'huile essentielle de romarin 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.



Figure 57 : l'huile essentielle de Romarin

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

Le rendement de l'huile essentielle ont été calculés par le rapport au poids total de la poudre végétale.

$$R_{HE} (\%) = [M'/M] \times 100$$

$R_{HE}$  : Rendement en huile essentielle en %.

$M'$  : Masse d'huile essentielle en gramme.

$M$  : Masse de la matière végétale sèche utilisée en gramme.

Calcul de  $M'$  :

$$M' = M_t - M_b$$

$M_t$  : poids total (ballon + huile essentielle).

$M_b$  : poids de ballon.

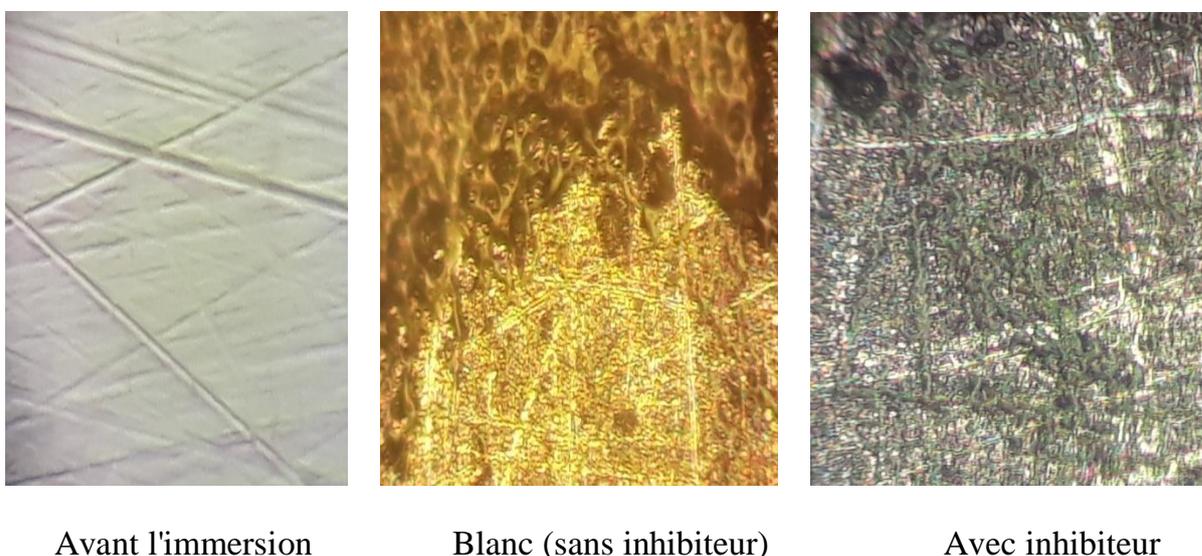
$$\text{Donc : } M' = 248.66 - 247.13 = 1.53 \text{ g}$$

$$R_{HE} \% = 1.5 / 140 \times 100 = 1.09 \%$$

## II- Etude gravimétrique

L'évaluation de la corrosion de l'acier dans notre travail a été déterminée par la méthode gravimétrique. La perte de masse des échantillons est mesurée après chaque temps d'immersion. Les surfaces du l'acier immergées sont calculées avant. L'huile essentielle du *Romarin* est considérée comme un inhibiteur de corrosion.

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



**Figure 58** : Surface de l'acier avant et après immersion.

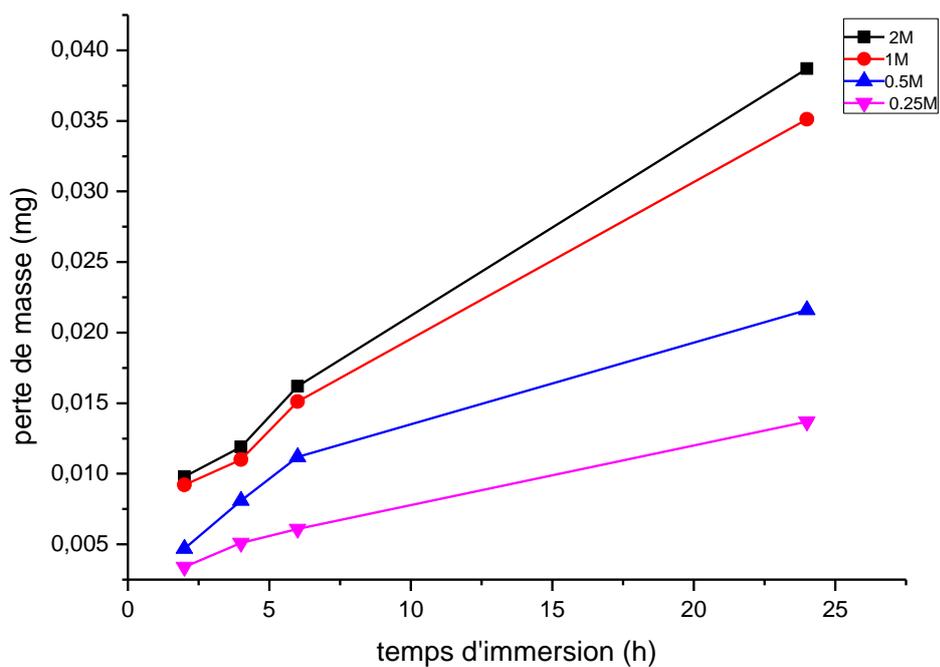
### II-2. Effet de la concentration du milieu

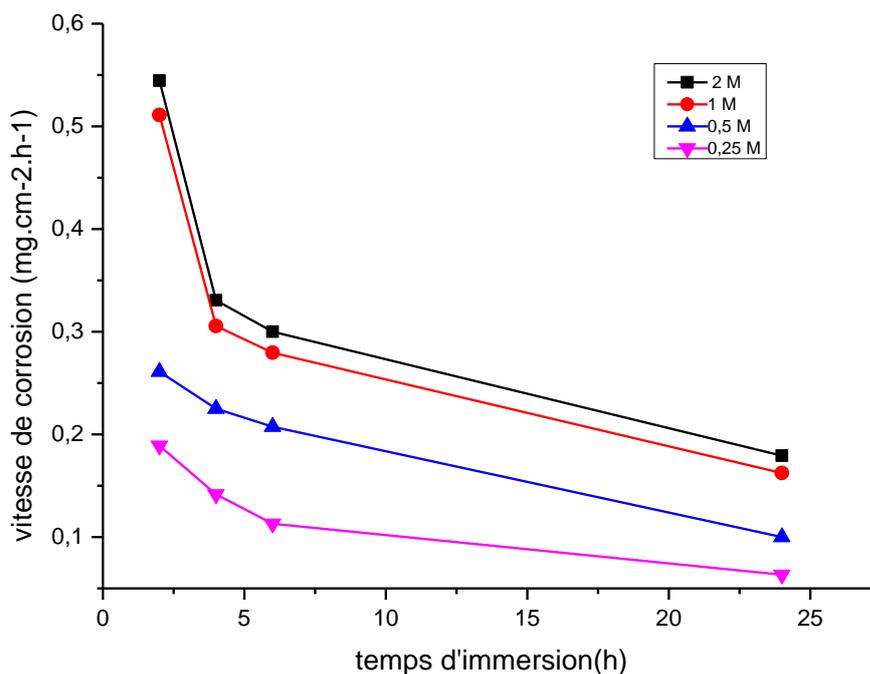
Afin de déterminer la concentration optimale, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier X60 en milieu HCl de déférente concentration (2 M, 1M, 0.5M et 0.25M) à différents temps d'immersion (2h, 4h, 6h et 24h).

Le tableau donne les valeurs de la perte de masse ( $\Delta m$ ), la vitesse de corrosion ( $V$ ) de l'acier X60 en milieu HCl de déférente concentration.

**Tableau 8** : Variations de la perte de masse, la vitesse de la corrosion

Concentration	Temps d'immersion (h)	$\Delta m$ (mg)	$V$ ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) $\times 10^{-3}$
2 M	2	0,0098	0,5444
	4	0,0119	0,3306
	6	0,0162	0,3000
	24	0,0387	0,1792
1 M	2	0,0092	0,5111
	4	0,0110	0,3056
	6	0,0151	0,2796
	24	0,0351	0,1625
0,5 M	2	0,0047	0,2611
	4	0,0081	0,2250
	6	0,0112	0,2074
	24	0,0216	0,1000
0,25 M	2	0,0034	0,1889
	4	0,0051	0,1417
	6	0,0061	0,1130
	24	0,0137	0,0634

**Figure 59** : Variations de la perte de masse  $\Delta m$  de l'acier X60 à différentes concentrations de l'acide HCl en fonction du temps d'immersion.



**Figure 60 :** Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X60 à différentes concentration de l'acide HCl 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 HCl 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

Afin de déterminer la concentration de l'inhibiteur optimal, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier X60 en milieu HCl 1M pour déférente concentration (2 g/l, 1.5 g/l, 1 g/l et 0.5 g/l) de HE du *Romarin* en différents temps d'immersion ( 2h, 4h, 6h et 24h).

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

**Tableau 9** : Variations de la perte de masse, la vitesse de la corrosion

Concentration du HE dans HCl 1M	Temps d'immersion (h)	$\Delta m$ (mg)	$V$ (mg.cm-2.h-1) $\times 10^{-3}$	E %
0 ml = Blanc	2	0,0092	0,5111	/
	4	0,0110	0,3056	/
	6	0,0151	0,2796	/
	24	0,0351	0,1625	/
0,5 g/l	2	0,0072	0,4000	21,7391
	4	0,0083	0,2306	24,5455
	6	0,0097	0,1796	35,7616
	24	0,0180	0,0833	48,718
1 g/l	2	0,0072	0,3389	33,6957
	4	0,0083	0,1972	35,4545
	6	0,0097	0,1537	45,0331
	24	0,0180	0,0662	59,259
1,5 g/l	2	0,0042	0,2333	54,3478
	4	0,0044	0,1222	60,0000
	6	0,0038	0,0704	74,8344
	24	0,0066	0,0306	81,197
2 g/l	2	0,0036	0,2000	60,8696
	4	0,0034	0,0944	69,0909
	6	0,0035	0,0648	76,8212
	24	0,0064	0,0296	81,766

### 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 Romarin durant 24h d'immersion dans le milieu HCl 1M est illustrée sur les figures suivantes.

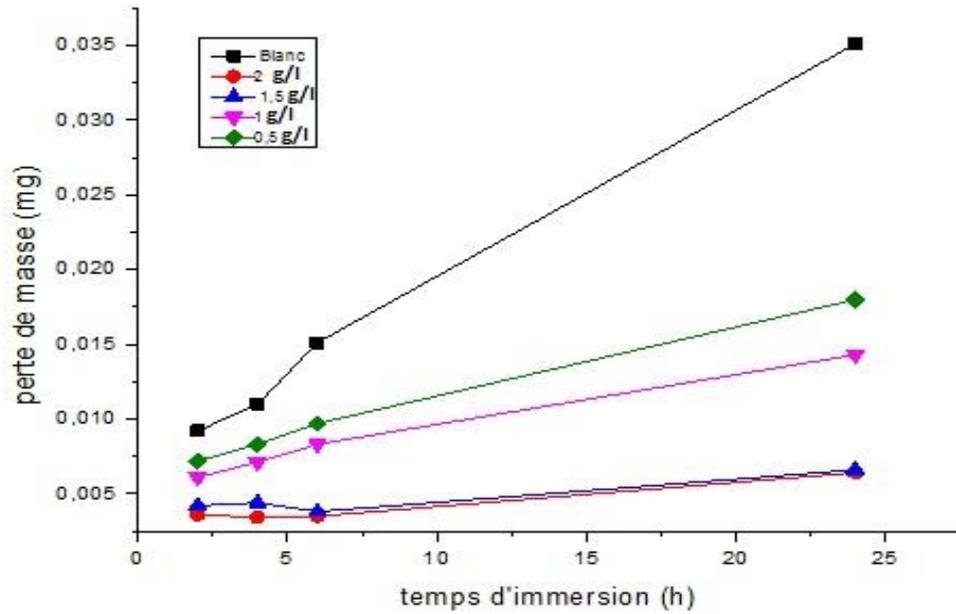


Figure 61 : Variations de la perte de masse  $\Delta m$  de l'acier X60 à différentes concentrations de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion.

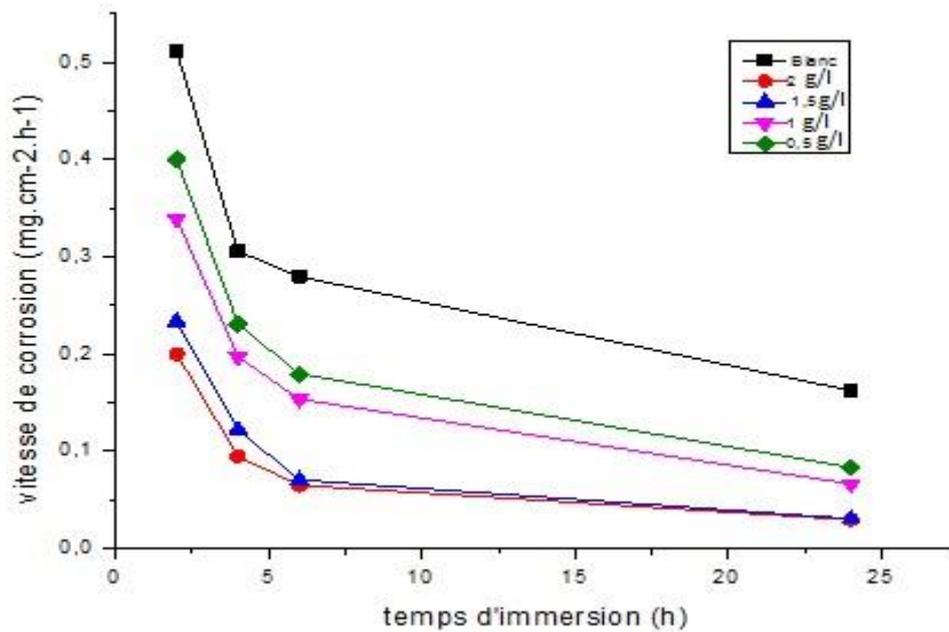
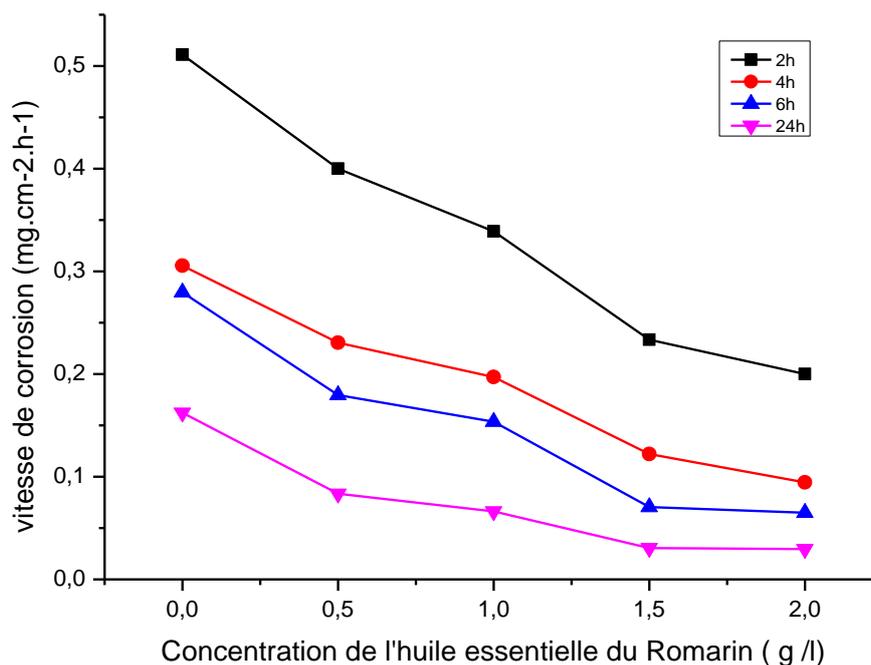


Figure 62 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'inhibiteur en fonction du temps d'immersion.



**Figure 63 :** Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du concentration de l'huile essentielle du Romarin.

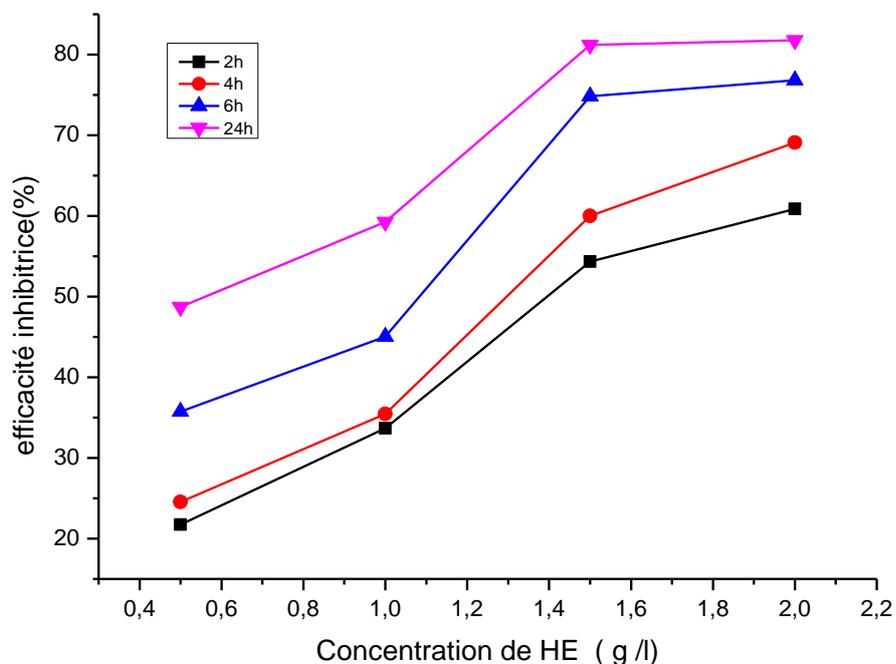
L'analyse des figures montre clairement que la vitesse de corrosion diminue avec la concentration de l'extrait ajouté (HE du Romarin) dans HCl 1M, ce qui indique que l'extrait possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M, ce qui explique que l'adsorption de l'extrait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

On constate aussi que la vitesse de corrosion se stabilise à partir d'une concentration de 1,5g/l de l'extrait et prend une valeur constante (0,0306 mg/cm<sup>2</sup>.h) durant 24h d'immersion dans le milieu HCl 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 81,766 % pour une concentration de 2 g/l, alors qu'elle était avant de l'ordre de 48,718 % 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 81,197 % pour  $t_{im} = 24$  h, alors qu'elle était avant 54,3478 % pour  $t_{im} = 2$  h pour une concentration constante (2 g/l).



**Figure 64 :** 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 du *Romarin* et atteint une valeur maximale de 81,197 % pour  $t_{im} = 24$  h.

# **Conclusion**

## **Générale**

## Conclusion générale

Les études phytochimiques menées sur la plante *de romarin*. Nous ont montré que cette plante est très riche en principes actifs contenue principalement des flavonoïdes et des tannins et des saponines, et l'absence des alcaloïdes détectés dans l'extrait aqueux.

L'extraction de l'huile essentielle a été réalisée par hydrodistillation. La valeur du rendement en huile essentielle de la partie aérienne de *Rosmarinus officinalis* était de 1.09 %. Cette valeur est identique avec celles obtenus chez d'autres études de la même espèce.

La perte de masse moyenne de l'acier X60 en milieu HCl 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. La courbe de la variation de la vitesse de corrosion à montré une diminution avec le temps d'immersion jusqu'à atteindre une valeur de concentration optimale qui est 1M.

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 chlorhydrique. 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.

Plusieurs inhibiteurs synthétisés au laboratoire ont permis de réduire notablement la corrosion des métaux et alliages en milieu HCl. Toutefois, leurs toxicités élevées et leurs impact 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 HCl très élevées pouvant atteindre les 99 %,et d'autre part par leur effet écologique, respect des normes de santé et d'environnement.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 1.5 g/L de l'huile essentielle, avec un pourcentage de 81,197 % pour l'extrait de plante de romarin. La courbe de la variation de la

vitesse de corrosion à montré une diminution forte de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'huile essentiel.

Ces tests doivent être complétés par des mesures électrochimiques afin d'évaluer les différents paramètres de corrosion ainsi que le mécanisme d'évolution pour les différents produits testés.

En fin nous souhaiterons que cette étude contribue d'une manière ou d'une autre a la valorisation des produits naturel en tant qu'inhibiteurs biodégradables, ces derniers présentent un intérêt économique important a l'heure ou les inhibiteurs organique synthétises sont toxiques et très couteux.

## *Référence Bibliographique*

- [1]. Jeun brineton. pharmacognosie, phytochimie- plante médicinale.1999, 3<sup>ème</sup> édition
- [2]. RR. paris, h. moysse, *matières médicales*, tome ii, 1971, 2<sup>ème</sup> édition masson, p 277.
- [3]. O.P.U. NT. ws. benston, *fleurs algériennes*. p 54
- [4]. Med- checklist. édition w.greuter. h. m. burdet 1986- volume : 3 ; p 2316
- [5]: Boullard b. dictionnaire des plantes médicinales du monde.paris : estem.p174(2001).
- [6] :<http://nature.jardin.free.fr/>
- [7]: Med-chclist.edition w.greuter.h.m.burdet-volume : 3;p2316(1986)
- [8]: Quezel p., Santa s: nouvelle flore de l'algerie et des régions désertiques méridionales. tome ii, cnrs, paris, (1963) : pp 600(1963).
- [9]: Henrich, et Al. ethnobotany and flavonoids-potent and versatile(2006).
- [10] : Ibañez e., Kubátová a., Señoráns f. j., Cavero s., Reglero g. et Hawthorne s. b.. subcritical water extraction of antioxidant compounds from rosmary plants. journal of agricultural and food chem., 51 (2): 375-382(2003).
- [11]. Jeun Brineton. pharmacognosie, phytochimie- plante médicinale.1992, 2<sup>ème</sup> édition
- [12]. Boukhalfa, apport des couplages cpg/ms et cpg/ir dans l'analyse des mélanges naturels complexes, exemple l'huile essentielle de romarin, USTHB, 1995.

- [13]. Albert.y. leung, Steven foster, encyclopedia of common naturel ingradients used in foods, drugs, and cosmetics, 2ème édition, 1996, awrley- interscience publication, p 445.
- [14]. Deans et Al, chimical composition, antibactérial, and antioxidative activity of laurel,sage,rosmary, oregano and coriander essential oils.j. essent. oil res.1998, 10, p 618
- [15]. F.Piozzi, j. phytochemistry,1994,vol :3, p 125
- [16]. Paris et Al, effect of carnosolic acid products, 1993, vol 56, n°8, p 1426.
- [17]. Karin Schwarz and waldemar ternes, isolation and formation of other phenolic diterpens, z, lebenson unter frsch, 1992, vol195, p 99.
- [18]. Oluwatuyi M., Kaatz g. W., Gibbons s., 2004. antibacterial and resistance modifying activity of rosmarinus officinalis. phytochemistry, london/detroit, n. 24, p. 3249-3254.
- [19]. Marie Elisabeth lucchesi . extraction sans solvant assistée par micro-ondes conception et application à l'extraction des huiles essentielles, (2005).
- [20]. Bruneton J., 1999. « pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales ». editions tec & doc, paris, éditions médicales internationales, pp : 483-560.
- [21]. Belkhiri.F;etude de l'activité antibactérienne des huiles essentielles de rosmarinus officinalis l. mémoire de master, universite mohamed khder biskra.2015.
- [22]. Keksi.A; etude des propriété physicochimique et evaluation l'activité biologique des huiles essentielles d'eucalyptus globulus dans la region de ouargla. mémoire de master, université kasdi marbah ouargla.2011.

[23]. Abbas.A ; évaluation de l'activité antioxydant des huiles essentielles d'ammoides verticillata « noukha » de le région de tlemcen. mémoire de master ;université abou bekr blkaid.2014.

[24]. Belkhodja Hamza ;effet des biomolécules extraites à partir de différentes plantes de la region de mascara : evalulation biochimique des marqueurs d'ostéoraticulation et de l'activité biologique. thésede doctorat, univerite de Mustapha Stambouli.Mascara.2016.

[25]. Jean Botton A: pharmacognosie «photochimie plante «médicinales 3eme éd tec.doc Paris. p484-p540(1999) .

[26]. Pibiri M.C ; assainissement microbiologique de l'air et des systèmes de ventilation au moyen d'huiles essentielles. thèse doctorat, ecole polytechnique fédérale de Lausanne. 2006.p 161.

[27]. Aliouali.A; etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux.thèse de doctorat.université de Batna2.

[28]. Habchi.A;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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20%.master academique.université Kasdi Merbah Ouargla.2013

[29]. Saadoune.S ; synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels :application à la corrosion des aciers de construction.master,université Frhat Abbas Setif.2010.

[30]. Gharbi.K ; etude de corrosion et protection des équipements de production du gaz brut à hassi r' mel.master ; université Kasdi Merbah Ouargla.2015

[31]. R. Mehibil. etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. magister 2008. université de Skikda.

[32]. K. Rouibah, " contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle", mémoire de magistère. (2003).

[33]. Mohamed.C; etude de la tenue à la corrosion de l'acier n80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion.master. université Mohamed Khider.Biskra.2010.

[34]. <http://www.cdcorrosion.com>

[35]. Benhammouda.A,Hemmal.A ;caractérisations mécaniques et électrochimiques d'un joint soudé en acier api51x70. Master,ecole nationale superieure des mines et metallurgie ensmm.Annaba.2016.

[36]. Ziani.F,Benyahia.M ; l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique.master. université de Moulay Tahar De Saida.2014

[37]. Elbakouri.H ; etude de l'ihibition de la corosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique.mémoire de diplôme d'études supérieures approfondie,université Mohamed Premier Ouajda.2000.

[38]. Zaouaouid.K ; analyse avec spectroscopie d'électron Auger de la réaction entre des couches minces en Chrome et des substrats en Acier.Master. université Kasdi Merbah Ouargla.2012.

[39]. El Boukili.A ; contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux c38 en milieu chlorhydrique molaire par un dérivé de la mercaptobenzimidazole.master, université Sidi Mohammed Ben Abdellah Fès.2015

[40]. Mounim.L ;synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide.thèse de doctorat.université des sciences et technologies de Lille. 2005.

[41]. F. Moran, inhibiteurs de corrosion et traitement des eaux, techniques de l'ingénieur,

[42]. L. Sail, F. Ghomari, A. Khelidj 1, A. Bezzar, O. Benali; la perte de masse dans l'inhibition de la corrosion d'un acier.université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie, Lebanese science journal, vol. 14, no. 1, 2013

[43].Djedidi.I ; etude sur les défaillances des aciers api- 51x60 pour pipeline cas de la ligne gz1.master.université de Tlemcen.2013.

### **Résumé :**

*Dans le présent travail, nous nous sommes assignés de suivre l'étude, moyennant des techniques gravimétriques, de l'inhibition de la corrosion de l'acier X60 par l'huile essentielle de romarin dans HCl 1 M. Les résultats de perte de masse présente une bonne concordance.*

*Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de corrosion diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de l'huile ajoutée et se stabilise à partir d'une valeur de 1,5 g/l de l'huile de romarin.*

*A Cet effet l'efficacité inhibitrice de la corrosion atteint une valeur maximale d'environ 81,197 % après l'ajout de l'huile de romarin après un  $t_{im} = 24$  h.*

**Mots-clés:** Huiles essentielle, Romarin, Corrosion de l'acier X60, Inhibiteur de corrosion.

### **Summary :**

*In the present work, we have set ourselves to follow the study, using gravimetric techniques, of the corrosion inhibition of X60 steel by the essential oil of rosemary in HCl 1M . The results of mass loss has a good agreement..*

*The results obtained showed that the rate of corrosion decreases as a function of the increase in the concentration of the added oil and stabilizes from a value of 1.5 g / l of rosemary oil.*

*To this effect the corrosion inhibitory efficacy reaches a maximum value of about 81.197% after the addition of rosemary oil after a  $t_{im} = 24$  h.*

**Keywords:** Essential oils, Rosemary, Corrosion of X60 steel, Corrosion Inhibitor.

### **ملخص :**

*في العمل الحالي قمنا بمتابعة الدراسة ، باستخدام تقنيات الجاذبية ، للتثبيط في التآكل للصلب X60 بالزيت الأساسي لإكليل الجبل في HCl 1M. نتائج فقدان الكتلة تظهر توافق جيد.*

*أظهرت النتائج أن سرعة التآكل تنخفض بزيادة تركيز الزيت المضاف ويستقر من قيمة 1.5 غم / لتر من زيت إكليل الجبل.*

*لهذا الغرض ، تصل فعالية المثبطة للتآكل إلى قيمة قصوى تبلغ حوالي 81.197٪ بعد إضافة زيت إكليل الجبل بعد زمن = 24 ساعة.*

**كلمات البحث:** الزيوت الأساسية ، إكليل الجبل ، التآكل من الصلب X60 ، المانع للتآكل.