

Université Mohamed Khider de Biskra

Faculté Des Sciences Exactes Et Des Science De La Nature et de la Vie Département Des Science De La Nature

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté et soutenu par :

Firas Achouak Sersa Amira

Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de la corrosion d'un acier x70

Jury:

Dr	Nabbache Nadia	MCA	Université Med Khider Biskra	Président
Dr	Djail kamel	MAA	Université Med Khider Biskra	Rapporteur
Dr	Boukraa Issam	MCB	Université Med Khider Biskra	Examinateur

Année universitaire : 2019-2020





Avant toutes choses, nous remercions *Dieu*, le tout puissant, pour nous avoir donné la force et la patience.

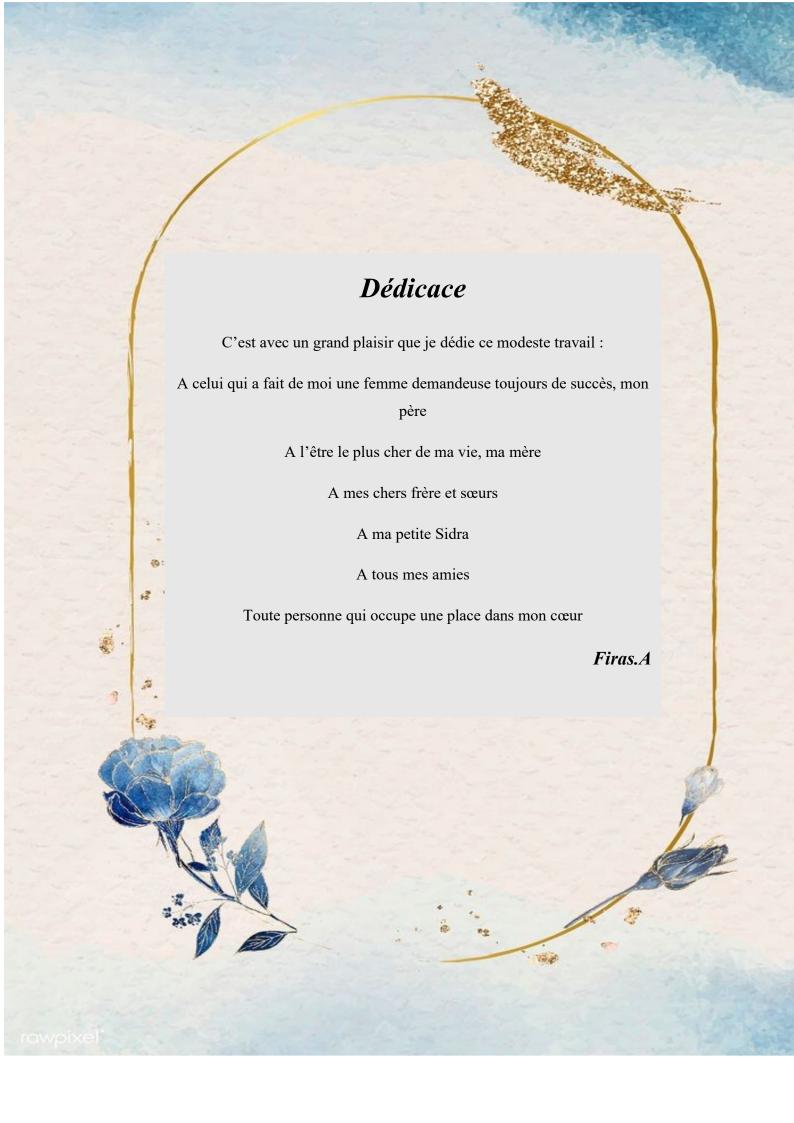
Nous exprimons tous d'abord nos profonds remerciements, et gratitude à nos soutien moral et source de joie et de bonheur, *nos parents* pour leurs encouragements, leur soutien et pour les sacrifices qu'ils ont du endurés.

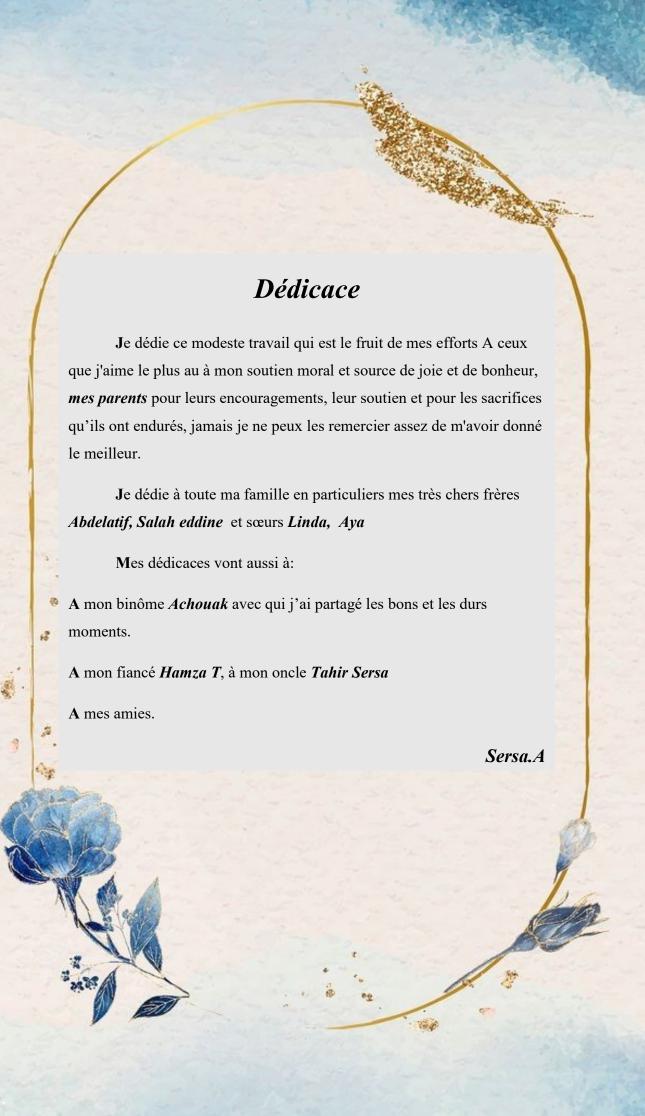
Nous exprimons nos profonds remerciements à *Mr Djail Kamal* pour le suivi continuel tout le Long de la réalisation de cette mémoire, et qui n'a pas cessé de nous donner ses conseils et remarques.

Nous remercions très sincèrement les membres de jury Mme Nabbache et Mr Boukraa

En fin nous adressons nos remerciements les plus sincères à tous ceux qui nous ont aidés de loin ou de près pendant toutes les années d'études.







Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des photos	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre I: Généralité sur la corrosion des métaux	
Introduction	5
I-1. Définition de la corrosion	5
I-2. Les types de la corrosion	5
I-2.1. Corrosion chimique	5
I-2.2. Corrosion biochimique	<i>6</i>
I-2.3. Corrosion électrochimique	<i>6</i>
I-3. Classification des différents types de la corrosion	<i>6</i>
I-3.1. Corrosion généralisée ou uniforme	<i>6</i>
I-3.2. Corrosion localisée	7
I 2 2 1 Correcion galvanique	-

I-3.2.2. Corrosion par piqure	7
I-3.2.3. Corrosion sélective	8
I-3.2.4. Corrosion intergranullaire	8
I-3.2.5. Corrosion-érosion	9
I-3.2.6. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion	9
I-3.2.7. Corrosion par crevasse	10
I-4. Réaction de corrosion	10
I-5. Les facteurs de la corrosion	10
a- Effet de la température	11
b- Effet de l'acidité	11
I-6. Protection contre la corrosion	12
II- Inhibition de la corrosion	12
II-1. Historique	12
II-2. Définition de l'inhibiteur	13
II-3. Classement des inhibiteurs	13
II-3.1. Classement selon la nature d'inhibiteur	13
II-3.1.1. Les inhibiteurs organiques	13
II-3.1.2. Les inhibiteurs minéraux	14
a- Inhibiteurs anodiques	15
b- Inhibiteurs cathodiques	15
c- Inhibiteurs mixtes	15
II-3.2. Classification par mécanisme réactionnel	15

II-3.2.1. Inhibition par passivation	15
II-3.2.2. Inhibition par précipitation	15
II-3.1.3. Inhibition par élimination de l'agent corrosif	16
II-3.1.3. Inhibition par adsorption	16
II-3.3. Classement selon le domaine d'application	16
II-4. Domaine d'application	17
II-5. Mécanisme d'inhibition	17
II-6. Inhibition de la corrosion en milieu acide	18
	19
III- Les méthodes d'évaluation de la corrosion	
	19
III-1. La gravimétrie	
III-1. La gravimétrieIII-2. Méthode électrochimique	20
III-1. La gravimétrie III-2. Méthode électrochimique Chapitre II: Généralité Sur Le Thymus algerien	20
III-1. La gravimétrie III-2. Méthode électrochimique Chapitre II: Généralité Sur Le Thymus algerien campestris	20 Esis et Artemisia
III- Les methodes d'évaluation de la corrosion III-1. La gravimétrie III-2. Méthode électrochimique Chapitre II: Généralité Sur Le Thymus algerien campestris Introduction I-Présentation des plantes	20 esis et Artemisia23
III-1. La gravimétrie III-2. Méthode électrochimique Chapitre II: Généralité Sur Le Thymus algerien campestris Introduction I-Présentation des plantes	20 esis et Artemisia 23
III-1. La gravimétrie III-2. Méthode électrochimique Chapitre II: Généralité Sur Le Thymus algerien campestris Introduction	20 esis et Artemisia 2323
III-1. La gravimétrie III-2. Méthode électrochimique Chapitre II: Généralité Sur Le Thymus algerien campestris Introduction I-Présentation des plantes I-1. Thymus algeriensis	20 Psis et Artemisia 232323
III-1. La gravimétrie III-2. Méthode électrochimique Chapitre II: Généralité Sur Le Thymus algerien campestris Introduction I-Présentation des plantes I-1. Thymus algeriensis I-1.1. Description botanique	20 Psis et Artemisia 2323232323
III-1. La gravimétrie III-2. Méthode électrochimique. Chapitre II: Généralité Sur Le Thymus algerien campestris Introduction I-Présentation des plantes I-1. Thymus algeriensis I-1.1. Description botanique I-1.2. Noms Vernaculaires	
III-1. La gravimétrie	

I-1.7. Activité biologique	25
I-1.7.1. Activité antioxydant	26
I-1.7.2. Activité antibactériennes	26
I-2. Artemisia campestris	27
I-2.1. Description botanique	27
I-2.2. Noms Vernaculaires	27
I-2.3. Habitat et repartition géographique	27
I-2.4. Classification	28
II-2.5. Composition chimique	28
II-2.6. L'utilisation thérapeutique	28
II-2.7. Activités biologiques	29
II-2.7.1. Activité antioxydant	29
II-2.7.2. Activité antibactérienne	30
II- Etude phytochimique des deux plantes (Les composés	phénoliques).
II-1. Les alcaloïdes	31
II-2. Les flavonoïdes	31
II-3. Tanins	32
II-4. Les saponines	33
II-5. Les Terpènes et stéroïdes	33
II-6. Les anthocyanes	34
II-7. Les leucoanthocyanes	34
II-8.L.'amidon	35

II-9. Glucosides	.35
III - Méthodes D'extraction	.36
III-1. Définition	.36
III-2. Principe	.36
III-2.1. Hydrodistillation	.36
III-2.2. Soxhlet.	.37
III-2.3. Macération	38
PARTIE II : Etude expérimentale	
Chapitre III : Matériel et Méthode	
I- Criblage phytochimique des plantes	
I-1. Composition chimique	41
I-1.1. Test des alcaloïdes	.41
I-1.2. Teste des flavonoïdes	.41
I-1.3. Teste des tanins	.42
I-1.4. Teste des saponisides	42
I-1.5. Teste des stérols non saturés et terpènes	.43
I-1.6. Teste des Anthocyanes	43
I-1.7. Teste des Leucoanthocyanes	.44
I-1.8. Teste de l'amidon	.44
I-1.9. Teste des glucosides	44
I-2. Extraction	.45
I-2.1. Macération	.45
I-2.2. Filtration sous vide	45

I-2.3. Evaporation	46
II- Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion	46
II-1. Matériau étudie	46
II-1.1. Caractéristiques des aciers (X70)	46
II-1.2. Propriétés métallurgiques (Composition chimique)	46
II-2. Préparation des échantillons	47
II.2.1. Découpage	47
II-2.2. Polissage	48
II-3. Préparation des milieux corrosifs	49
II-4. L'inhibiteur	49
II.5. Techniques d'essais (Etude gravimétrique)	49
II-5.1. Dispositif expérimental	49
II-5.2. Procédures expérimentales	51
II-6. Etude gravimétrique	52
II-7.Technique analyse la surface	52
Chapitre IV : Résultats et discussions	
I-1. Criblage phytochimique	54
I-2. Extraction	55
I-2-1. Détermination du rendement	55
II- Etude gravimétrique	56
II-1. Observation de l'acier	56
II-1.1. Observation microscopique	56

II-1.2. Energie dispersion rayon X (EDX)	58
II-1.3. La diffraction des rayons X (DRX)	58
II-2. Effet de temps d'immersion	59
II-3. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier	61
Conclusion générale	63
REFERENCE BIBILIOGRAPIQUE	
RESUME	

Liste des figures

Figure(I.1): la corrosion uniforme dans une pipe de transport6
Figure (I.2): Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et
le tube en cuivre
Figure (I.3): corrosion par piqûre dans une paroi
Figure (I.4): Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton8
Figure (I.5):Corrosion inter granulaire dans un tube d'aluminium
Figure (I.6): Corrosion cavitation d'une aube de pompe en alliage de nickel Hastelloy C276
en milieu acide chlorhydrique
Figure (I.7): Corrosion sous contrainte d'un assemblage en acier allié soudé (contraintes liées
au soudage)9
Figure (I.8): Pièces d'acier "inoxydable" corrodées par un séjour en eau de mer
Figure(I.9): Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques
inhibitrices sur une surface métallique
T: (T40) D / (/ 1/ / 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
Figure(I.10): Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques
inhibitrices sur une surface métallique
Figure(I.11): Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel
Figure (II.1): Thymus algeriensis
Figure (II.2): Distribution du genre Thymus dans le monde
Figure (II.3): Artemisia campestris L
Figure (II.4): Répartition géographique d'Artemisia campestris
Figure (II.5): structure de quelques alcaloïdes
Figure (II.6): Structure de base des flavonoïdes (Di Carlo et al., 1999)32
Figure (II.7): structure des tanins condensés et leur monomère

Figure (II.8): Squelettes des génines stéroidiques des saponisides (exp:spirostane)33
Figure (II.9): Structure de l'unité d'isopréne
Figure (II.10): structure générale des anthocyanes (le cation flavylium)
Figure (II.11): Structure des leucoanthocyanidines
Figure (II.12): Structure de l'amidon
Figure (II.13): structure des Glucosides
Figure (II.14): Schéma du principe de la technique d'hydrodistillation37
Figure (II.15): Schéma du principe de la technique de Soxhlet
Figure (II.16): Schéma du principe de la technique de Macération
Figure(III.1): Forme et dimensions des échantillons en cm
Figure(III.2):Instruments de type FORCIPOL 2V Metkon
Figure(III.3): Dispositif pour l'étude gravimétrique
Figure(III.4): dispositif expérimental (sans inhibiteur)
Figure(III.5): dispositif expérimental (avec inhibiteur)
Figure (IV.1): spectre de l'énergie dispersion des rayons X de l'acier X7058
Figure (IV.2): diffractogramme de diffraction des rayons X de l'acier X7058
Figure (IV.3): Variations de la perte de masse Δm de l'acier X70 à différentes solutions (HCl, Artemisia campestris et Thymus algeriensis) en fonction du temps d'immersion60
Figure(IV.4): Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X70 à différentes solutions (HCl, Artemisia campestris et Thymus algeriensis) en fonction du temps d'immersion 60
Figure(IV.5): Variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de temps d'immersion
(jour)

Liste des photos

Photo 1: Detection des alcaloides	41
Photo 2 : Détection des flavonoïdes	41
Photo 3 : Détection des tanins	42
Photo 4: Détection des saponines.	42
Photo 5 : Détection des stérols non saturés et terpènes	43
Photo 6 : Détection des Anthocyanes	43
Photo 7: Détection des leucoanthocyanes	44
Photo 8 : Détection de l'amidon	44
Photo 9 : Détection des glucosides	44
Photo 10 : le montage de macération	45
Photo 11: le montage de filtration sous vide	45
Photo 12: Montage d'évaporation de solvant	46
Photo 13 :l'échantillon de l'acier X70	47
Photo 14 : L'échantillon préparé pour le microscope optique	48
Photo 15: La solution de HCl (1M)	48
Photo 16: l'acier x70 dans milieu acide HCl sans inhibiteur	51
Photo 17: l'acier x70 dans milieu acide HCl avec l'inhibiteur	51
Photo 18: microscope optique	52
Photo (19): surface de l'acier avant immersion	56
Photo (20): surface de l'acier après immersion en solution HCl	57
Photo (21): surface de l'acier après immersion en solution HCl + inhibiteur	57
Photo (22):1'acier X70 corrosion par piquer	57

Liste des tableaux

Tableau (I.1): Principaux facteurs de corrosion 11	L
Tableau(III.1): Composition chimique de l'acier X70 étudié 4	7
Tableau(III.2): Les propriétés physiquo-chimiques d'acide chlorhydrique 49)
Tableau (IV.1): Résultats des tests phytochimiques des plantes 54	1
Tableau(IV.2): Variations de la perte de masse, la vitesse de la corrosion59	
Tableau(IV.3): Variation de l'efficacité inhibitrice61	

Introduction générale

Introduction générale

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

L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement. Un inhibiteur peut fonctionner par adsorption sur la surface métallique entrainant ainsi la réduction de la vitesse corrosion.

La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps [4]. Par conséquent, en raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Ils sont utilisés pour la protection de métaux dans l'environnement acide, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'interaction entre l'extrait de la plante de thymus algeriensis et la surface de l'acier au carbone X70 et aussi avec la plante Artemisia campestris dans un milieu acide (HCl 1M) à température ambiante.

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

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une présentation générale de la corrosion des métaux et les inhibiteurs de corrosion. Et les méthodes utilisent pour l'évaluation de la corrosion.
- ✓ Le second chapitre est consacré généralité Sur Le Thymus algeriensis et Artemisia campestris.
- ✓ Le troisième chapitre traite les tests phytochimique appliqué les deux plantes. Et des techniques expérimentales (technique de la perte de masse), ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce mémoire.
- ✓ Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le quatrième chapitre.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir l'étude.

Partie bibliographique

Chapitre I: Étude de l'inhibition de la corrosion



I- La corrosion des métaux

Introduction

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.

I-1. Définition de la corrosion

Le terme de corrosion provient du latin « corrodere », qui signifie ronger, attaquer [5]. Evans [6] puis Wagner et Traud [7] sont les premiers à avoir défini la corrosion, comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui même.

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 [8,9].

I-2. Les types de la corrosion

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut détermine le type de corrosion :

I-2.1. 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 (d' O_2 , H_2S et CO_2). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température [10,11]. La réaction qui se produit est de la forme :

$$A_{Solide} + B_{aaz} \rightarrow AB_{Solide}$$

I-2. 2. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies 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 [12].

I-2.3. Corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosif existant 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) [10,13]. Pour une corrosion électrochimique on a :

$$A_{Solide} + B_{Liquide} \rightarrow AB_{Solide}$$

I-3. Classification des différents types de la corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classée principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée.

I-3.1. Corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement) [14].



Figure(I.1): la corrosion uniforme dans une pipe de transport.

I-3.2. Corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant, vis à vis de lui, un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro-phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [15].

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de surface d'un matériau et les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories [16]:

I-3.2.1. Corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la même solution. Le moins noble (l'anode) se corrode et le plus noble (la cathode) est protégé. Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique.



Figure (I.2): Corrosion galvanique au niveau d'une zone de brasage entre la brasure Cu-P et le tube en cuivre.

I-3.2.2. Corrosion par piqûre

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraine une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion [14].



Figure (I.3): corrosion par piqûre dans une paroi

I-3.2.3. Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un élément de l'alliage qui est accompagnée par la formation de pores au niveau de la structure métallique [17].



Figure (I.4): Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton

I-3.2.4. Corrosion intergranullaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau (Figure I.5). L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion [15,18].



Figure (I.5): Corrosion inter granulaire dans un tube d'aluminium

I-3.2.5. Corrosion-érosion

La corrosion-érosion est définie comme l'augmentation du taux de corrosion relative entre le milieu corrosif et le milieu minéral, et l'un des milieux corrosifs les plus importants qui provoque la corrosion dans l'érosion est les gaz, les solutions, les matières organiques ou les substances en fusion. La corrosion de l'érosion est de deux types différents, à savoir l'érosion corrosive et l'érosion par fragmentation [17].



Figure (I.6): Corrosion cavitation d'une aube de pompe en alliagede nickel Hastelloy C276 en milieu acide chlorhydrique

I-3.2.6. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion

C'est une fissuration du métal qui est provoquée par la synergie d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes [19].



Figure (I.7): Corrosion sous contrainte d'un assemblage en acier allié soudé (contraintes liées au soudage)

I-3.2.7. Corrosion par crevasse

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 [20].



Figure (I.8): Pièces d'acier "inoxydable" corrodées par un séjour en eau de mer

I-4. Réactions de corrosion

La corrosion générale résultait de l'existence simultanée de deux réactions électrochimiques uniformément réparties sur la surface du matériau : La réaction anodique, qui correspond à l'oxydation du métal (formation d'un oxyde, passage en solution), et la réaction cathodique qui correspond à la réduction de l'oxydant présent dans le milieu (H+, O2 dissous...) [21].

- ✓ une réaction d'oxydation : $M \rightarrow M^{n+} + n\acute{e}$ (réaction anodique)
- ✓ une réaction de réduction : $0x + n\acute{e} \rightarrow Red$ (réaction cathodique)

I-5. Les facteurs de corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion. Le tableau (I.1) résume les principaux facteurs de corrosion.

Tableau (I.1): Principaux facteurs de corrosion [22].

Facteurs relatifs au	- Concentration du réactif ;
milieu et	-Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO_2, H_2S) ;
définissant le mode	-Acidité (pH) du milieu, salinité, température, pression ;
d'attaque	- Présence de bactéries.
Facteurs	- Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines ;
métallurgiques	- Impuretés dans l'alliage, inclusions ;
	- Traitements thermiques, mécaniques ;
	- Additions protectrices.
Facteurs	- Etat de surface, défaut de fabrication ;
définissant les	-Emploi d'inhibiteurs ;
conditions	-Croûtes d'oxydes superficielles ;
d'emploi	- Force électromotrice extérieure (électrolyse).
Facteurs dépendant	- Vieillissement ;
du temps	- Température ;
	- Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous ;
	- Apparition d'un dépôt (calcique ou autre).

a- Effet de température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'importance de son influence varie en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [23].

b- Effet d'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifié les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [24].

I-6. Protection contre la corrosion

- ✓ Moyens naturels : Il s'agit d'effectuer un choix de matériaux permettant d'éviter ou de limiter la corrosion. On peut choisir, lorsque le coût le permet, des matériaux ou des alliages passifs, patinables. Il y a aussi possibilité de limiter la corrosion en agissant sur la conception de l'installation.
- ✓ Contrôle du milieu corrosif : On doit agir sur quelques paramètres physico-chimiques, tels que le pH, le dégazage, le pouvoir oxydant et l'emploi d'additifs chimiques à faible concentration, c'est le cas des inhibiteurs.
- Protection par inhibiteurs de corrosion : Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite quantité à un milieu, diminue efficacement la vitesse de corrosion du métal. Ils peuvent agir sur le métal en modifiant son état de surface ou en intervenant sur les réactions anodiques ou cathodiques, ils forment une couche mono moléculaire sur le métal en créant une barrière avec le milieu extérieur.
- ✓ Protection active : C'est une protection électrochimique, se basant sur la modification du comportement électrochimique du métal dans le milieu corrosif par l'intermédiaire d'un courant électrique [25].

II- Inhibition de la corrosion

II-1. Historique

Il est délicat de situer exactement l'origine temporelle de l'inhibition. Le phénomène de corrosion a été déjà connu par les romains qui avaient mentionné quelque méthode de protection basées sur l'inhibition pour éviter la corrosion du fer et du bronze. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17ème siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19ème siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre elle. Jusqu'à en 1945 la littérature ne comportait qu'un nombre restreint de références se rapportant aux inhibiteurs de corrosion (moins de 30 papiers traitant de l'inhibition). Dans un article de 1948, Waldrip se référait déjà à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole.... Plusieurs articles relatifs à l'inhibition de corrosion ont vu le jour durant la période couvrant 1945 à 1954. Ces articles restent témoins du grand développement technologique en matière d'inhibition qu'a connu cette période. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de papiers et de livres traitant ce sujet a été recensé : par

exemple en 1970 quelques 647 articles ayant trait à l'inhibition de corrosion sont dénombrés [19]. En 2012, près 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion.

II-2. Définition de l'inhibiteur

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

✓ Selon la norme ISO 8044 (Organisation internationale de normalisation)

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif.

✓ Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers)

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [20].

II-3. Classement des inhibiteurs

II-3.1. Classement selon la nature d'inhibiteur

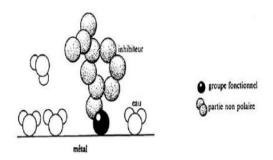
II-3.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques ont un très bon avenir en termes d'inhibiteurs de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée, au dépend des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité évidentes.

Le mécanisme d'inhibition de ces composés organiques est lié à la formation d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche la solution d'arriver au métal. Il existe un nombre important des composés organiques capables d'être employés comme inhibiteurs, Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont:

- ✓ La radicale amine $(-NH_2)$,
- ✓ Le radical mercapto (-SH),

- ✓ Le radical hydroxyle (-OH),
- ✓ Le radical carboxyle (-COOH)



Figure(I.9): Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [27]

À partir d'une molécule du départ possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice. Toutefois, la vente d'un produit dépendant dans une grande mesure de son prix de revient, on se tourne souvent vers les sous-produits de l'industrie pétrolière. Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore. L'augmentation de la température peut limiter énormément l'utilisation des molécules organiques comme inhibiteurs à cause de leur instabilité à haute température [19].

II-3.1.2. Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) [20]

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [26].

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique

(siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

a- Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent l'intensité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif.

b- Inhibiteurs cathodiques

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

c- Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peule potentiel de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte. La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal, lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives [20].

II-3.2. Classification par mécanisme réactionnel

II-3.2.1. Inhibition par passivation

Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal, diminuant ainsi la vitesse de corrosion. Dans certains cas, la passivation peut être favorisée par des agents tampons qui augmentent le pH prés de la surface métallique.

II-3.2.2. Inhibition par précipitation

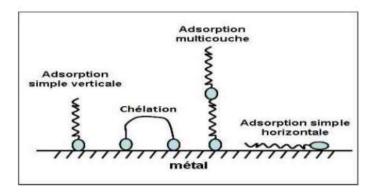
Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique.

II-3.2.3. Inhibition par élimination de l'agent corrosif

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion.

II-3.2.4. Inhibition par adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimi-sorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte .L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la **Figure(I.10)**



Figure(I.10): Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique. [21]

II-3.3. Classement selon le domaine d'application

On distingue:

- Les inhibiteurs en milieu acide. Ils sont utilisés pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.
- Les inhibiteurs en milieux neutres qui servent surtout à protéger les circuits de refroidissement.

- Les inhibiteurs en milieu organique (dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence.
- Les inhibiteurs en phases gazeuses qui sont généralement utilisés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport (exemple : amines).

II-4. Domaine d'application

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- L'industrie du pétrole : l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est importante pour la protection des installations pétrolière.
- Le traitement des eaux.
- L'industrie des peintures sur métaux.
- La protection temporaire des métaux, notamment pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère [19].

II-5. Mécanismes d'inhibition

Il n'existe pas de mode d'action unique pour les inhibiteurs de corrosion. Un même composé, peut avoir différents mécanismes d'action. Ces derniers sont imposés par le milieu corrosif et la nature du métal à protéger.

Quel que soit le mécanisme par lequel l'inhibiteur de corrosion agit, il existe néanmoins un certain nombre de considérations qui sont valables pour tous les inhibiteurs de corrosion :

- La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charges électroniques).
- L'intervention de l'inhibiteur de corrosion dans le processus de transport des espèces électro-actives (oxygène, protons, produits de réactions) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface du métal (au contact du métal).

On peu concevoir l'action de l'inhibiteur de corrosion comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; c'est le cas de milieux acides.
- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin.
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur de corrosion avec une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme est également spécifique aux milieux alcalins ou neutres.

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- Un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).
- Un aspect morphologique (intervention de la molécule de l'inhibiteur de corrosion dans la structure inter-faciale). Il est clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction du pH de milieux [28].

II-6. Inhibition de la corrosion en milieu acide

Les inhibiteurs en milieu acide sont employés pour éviter l'attaque de l'acier lors du décapage acide. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces molécules s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-NH_2$ (amine), - SH (mercapto), - OH (hydroxyle), - COOH (carboxyle), - PO_3 (phosphate), et leurs dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active. D'autres inhibiteurs forment des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal [29].

III- Les méthodes d'évaluation de la corrosion

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur les quelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) est les méthodes électrochimiques transitoires parmi lesquelles les mesures d'impédances électrochimiques.

III-1. La gravimétrie [26]

Cette méthode relativement simple, ne nécessite pas un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Elle consiste à exposer des échantillons de surface (S) dans un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps (t), et à mesurer la différence de masse Δm des échantillons avant m_i et après m_f chaque essai. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{c"orr} = \frac{\Delta m}{S.t}$$

 V_{corr} : peut être exprimé en $\frac{mg}{cm^2}$, min

 Δm : Perte de masse exprimé en mg

 \boldsymbol{S} : Surface de l'échantillon exposé en cm^2

t: Temps d'immersion en min

L'efficacité inhibitrice est mesurée par la relation suivante :

$$EI\% = \frac{V_{corr} - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}} \times 100$$

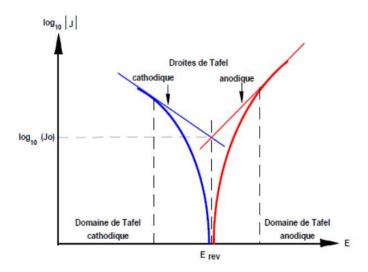
Avec V_{corr} et V_{corr}^{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur [26].

III-2. Méthodes électrochimique [30]

L'aspect plus quantitatif (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet, d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert, capacité du film,...)

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 ette 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_{corr}) , le potentiel de corrosion (E_{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 interfacial. 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_{corr} et E_{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(I.11)**.



Figure(I.11): Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Chapitre II: Généralité Sur Le Thymus algeriensis et Artemisia campestris





Introduction

Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal. Dans ce chapitre on peut présenter deux matières végétales : Thymus algeriensis et Artemisia campestris.

I-Présentation des plantes

I-1. Thymus algeriensis

I-1.1. Description botanique [31]

C'est une plante ligneuse, formant souvent des coussinets, ses rameaux sont serrés, grêles, plus ou moins dressés et velus, recouverts de feuilles opposées, effilées, courtement pétiolées, glabres, mais légèrement ciliées à la base, un peu enroulées sur les bords. Le limbe ponctué (vu à la loupe) ; très glanduleux, mesurant 1 à 2 cm de long sur 2 à 3 cm de large. Les feuilles florales sont peu différentes, lancéolées et égalant ou dépassant les calices. Les fleurs rosées, en capitules terminaux, avec un calice glanduleux, glabre ou légèrement velu, long de 5 à 6 cm, à 2 lèvres égales. La corolle dépasse de très peu le calice bilabié, à lobe médian plus grand (figure II.1).





- (A) Thymus algeriensis
- **(B)** Morphologie du Thymus algeriensis

Figure (II.1): Thymus algeriensis

I-1.2. Noms Vernaculaires [31]

Plusieurs appellations sont données à cette plante dont les plus utilisée sont :

Chapitre II: Généralité Sur Le Thymus algeriensis et Artemisia campestris

Nom scientifique: Thymus algeriensis

Nom Français: Le thym de l'Algérie

Nom Anglais: Thymus algeriensis

Nom en arabe : جرتیل

Nom en Algérie : Djartil, Khieta, et Azoukhni

I-1.3. Habitat et répartition géographique

Le Thymus se répartie dans le continent européen, Bassin Méditerranéen, Israël, Afrique du nord. C'est un genre comprenant environ 215 espèces qui se rependent sur la zone méditerranéenne .Thymus Algériensis est une espèce endémique du Maroc, Algérie, Tunisie et Lybie. Elle se développe largement dans différents bioclimats (allant de sub–humide au moins aride).

Au Maroc, elle est rencontrée dans le Moyen Atlas, le Haut Atlas, l'Anti Atlas occidental, le Rif et l'Oriental.

En Algérie elle se trouve dans toutes les régions montagneuses et dans le tell. [32]

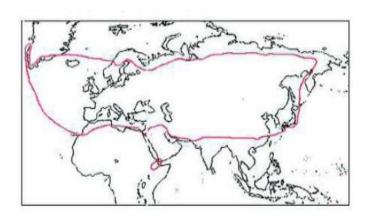


Figure (II.2): Distribution du genre Thymus dans le monde. [33]

Le cercle rouge représente la zone de distribution du genre Thymus dans le monde

I-1.4. Classification botanique [31]

Règne	Plantae(Végétale)
Sous Règne	Tracheobionta
Division	Magnoliphyta

Chapitre II: Généralité Sur Le Thymus algeriensis et Artemisia campestris

Classe	Magnoliopsida
Sous Classe	Astéridae
Ordre	Lamiales
Famille	Lamiaceae
Genre	Thymus
Espèce	Thymus algeriensis

I-1.5. Composition chimique

Les études qui ont été effectué par Fatiha et al, (2010) sur les huiles essentielles de Thymus algeriensis, ils ont permis d'identifier 48 composés.

Deux constituants chimiques dominent l'huile essentielle de T. algeriensis : Le camphre (27,7%) et l'α-pinène (20,5 %). D'autres composés sont également présents, mais à des teneurs moins importantes : α-thujène (9,64 %), β-pinène (8,02 %), 1,8-cinéole (7,69 %), limonène (4,85 %), sabinène (3,84 %) et bornéol (2,53 %).

L'ensemble de ces constituants contribue au mélange à concurrence de 84,77 %. Cette composition chimique est différente de celle de l'huile essentielle étudiée par qui contient comme principaux constituants le linalol (43,3 %), le thymol (29,2 %) et le ρ-cymène (6,8%).

Les essences de Thymus algeriensis originaires de Khedara et Fatoum Souda (Algérie) présentent les mêmes composés majoritaires, mais elles sont plus riches en α -pinène (27,14-25,52 %) qu'en camphre (8,77-8,45 %), en plus du 1,8-cinéole (7,69-7,68 %), du sabinène (5,25 -5,61 %) et du β -pinène (2,66 -3,12 %) . [34]

I-1.6. Utilisation thérapeutique

Les espèces de plantes aromatiques du genre Thymus sont des plantes médicinales importantes, fortement recommandées en raison d'une gamme de propriétés thérapeutiques de leur huile essentielle (huile de Thym): anti hématologique, antiseptique, antispasmodique, antimicrobien, cardiaque, carminatif, diurétique et expectorant. [33]

I-1.7. Activité biologique [34]

En plus de leurs utilisations traditionnelles, Thymus algeriensis c possède de nombreuses propriétés biologiques, parmi lesquelles on cite les plus importantes :

I-1.7.1. Activité antioxydant

Thymus algeriensis se situait parmi les fines herbes séchées contenant les plus grandes capacités antioxydants .Différant composant du thym lui permettent de posséder un tel statut, comme les phénols (thymol et carvacrol), les flavonoïdes, l'acide caféique et la vitamine E. Ces constituants inhibent la peroxydation lipidique induite in vitro au niveau des mitochondries et des microsomes .Il inhibent également partiellement la production de l'anion super oxyde L'huile essentielle de Thymus algeriensis a été testée pour son activité antioxydant par deux méthodes différents : la technique de décoloration de la β carotène et le test du DPPH (Diphenylpicryl-hydrazyl). Les résultats obtenus montrent que l'huile de Thymus algeriensis témoigne d'une grande activité antioxydant in vitro . A côté de l'huile, qui a été largement étudiée pour ses propriétés antioxydants, l'extrait aqueux des feuille de Thymus algeriensis a présenté une activité antioxydant importante, et les caractéristiques antioxydants observées n'étaient entièrement liée à la teneur en phénols de l'huile essentielle dans n'importe quelle méthode analytique, mais vraisemblablement fortement dépendantes se l'acide rosmarinique, composé phénolique principal dans l'extrait aqueux de Thymus algeriensis.

I-1.7.2. Activité antibactériennes

La thérapeutique des infections bactériennes se base principalement sur l'usage des antibiotiques. La prescription à grande échelle et parfois inappropriée de ces agents a entraîné la sélection de souches multi résistantes d'où l'importance d'orienter les recherches vers la découverte de nouvelles voies qui constituent une source d'inspiration de nouveaux médicaments à base des plantes, sous forme de métabolites secondaires dont les composés phénoliques, sont toujours utilisés dans l'industrie alimentaire et cosmétique et comme agents antimicrobiens en médecine populaire. Les polyphénols notamment les flavonoïdes et les tannins sont reconnus par leur toxicité vis- à -vis des microorganismes. Le mécanisme de toxicité peut être lié à l'inhibition des enzymes hydrolytiques (les protéases et les carbohydrolases) ou d'autres interactions pour inactiver les adhesines microbiens, les protéines de transport et d'enveloppe cellulaire. [35]

I-2. Artemisia campestris

I-2.1. Description botanique

Artemisia campestris est un arbuste aromatique à tiges robustes, d'une hauteur de 30 à 80 cm. cette plante possède des capitules très petits, étroits (1 à 1,5 mm) ovoïdes ou coniques, à involucre scarieux, ne contient que 3 à 8 fleurs de couleur jaunâtre bordées de rouge, et à pédoncule muni de poils blanchâtres à brunâtre. Les feuilles d'Artemisia campestris sont glabres de couleur verte foncée, les inférieures dipinnatiséquées, les supérieures pinnatiséquées, les basales pétiolées et auriculées, les tiges sont ligneuses à la base striée. [10]





(A) Artemisia campestris d'Algérie.

(B) Morphologie d'Artemisia campestris

Figure (II.3): Artemisia campestris L.

I-2.2. Noms Vernaculaires [36]

Plusieurs applications sont données à l'armoise rouge dont les plus communs sont :

Nom scientifique: Armoise campestris

Nom Français: L'armoise rouge, L'armoise des champs et l'aurone

Nom Anglais: Field Sagenort; Field southernwood; Sagewort; Sowhernwood Wormwoo

Nom en arabe: دقفت

Nom en Algeria: Tagouft, Dgouft, Alala et TieredyliQ

I-2.3. Habitat et repartition géographique

Les espèces qui appartiennent au genre Artemisia sont des arbustes aromatiques, qui poussent de façon spontanée dans plusieurs régions de l'hémisphère nord de la terre,

surtout dans les zones semi arides et le bassin méditerranéen, et s'étendent jusqu'à l'Himalaya .dans l'hémisphère sud elles sont trouvées en Afrique du sud, l'Australie et l'Amérique du sud, d'après Kyeong W.Y., Anwar M., et Jong H.K, Artemisia campestris L. est originaire de l'Asie. [37]

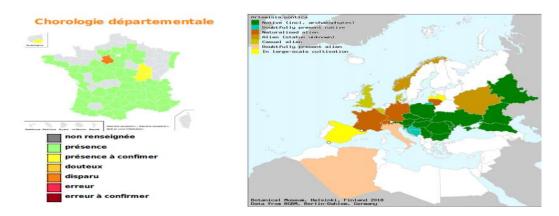


Figure (II.4): Répartition géographique d'Artemisia campestris.

I-2.4. Classification [36]

Régne	Plantae (Végétale)	
Sous regne	Tracheobionta	
Division	Magnoliophyta	
Classe	Magnoliopsida	
Sous classe	Asteridae	
Ordre	Asterales	
Famille	Asteraceae	
Genre	Artemisia	
Espèce	Artemisia campestris L.	

I-2.5. Composition chimique [36]

L'emploi de différentes techniques de chromatographie permettent d'extraire, séparer et identifier les différents composés présents dans les extraits de plantes. De nombreuses études chimiques ont révélé que la partie aérienne d'Artemisia campestris est riche en métabolites secondaires tels que les polyphénols, les flavonoïdes, les tanins, les huiles essentielles. La composition chimique de l'huile essentielle varie selon le chimiotype considéré, elle varie également selon les conditions géographiques et climatiques, et selon la

phase de développement de la plante. Plusieurs études ont rapporté la composition des huiles essentielles d'Artemisia campestris, l'huile essentielle est analysée par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-MS), Juteau et al (2002) ont identifié dans une espèce de Camargue (Marseille, France) 51 composés et caractérisés, les plus abondants sont : γ-terpinène, capillène, 1-phenyl-2,4-pentadiyne, spathulenol, methyleugenol, p-cymène et β-pinène. D'après Akrout et al (2001) les constituants les plus abondants d'une espèce de Tunisie sont : β-pinène (24,2-27,9 %), p-cymène (17.4–22.3%) et α-pinène (4.1–11.0%), ces constituants représentent plus de 45 % de l'huile totale. Le contenu phénolique total, les flavonoïdes, les dérivés hydroxycinnamiques, les dérivés hydrox benzoïques de l'extrait éthanolique (80%) de la partie aérienne d'Artemesia campestris ont été déterminés par des méthodes spectrophotométriques .

Les flavonoïdes identifiés chez Artemisia campestris sont: flavone (apéginie), flavonol (kaempférol 7-méthyle), flavanone (naringénine), dihydroflavonols (taxifoline-7-méthyle). Les feuilles d'Artemisia campestris contiennent aussi des alcaloïdes, des saponines. [36]

I-2.6. L'utilisation thérapeutique [36]

Artemisia campestris est une plante utilisée depuis longtemps dans la médecine traditionnelle pour traiter plusieurs maladies:

En usage local Artemisia campestris est utilisée pour traiter les troubles digestives, les ulcères et les douleurs menstruelles. Elle est également utilisée dans le traitement de diabète. La partie aérienne est utilisée dans le traitement de brûlures, de la diarrhée, les morsures de serpents, les piqûres de scorpions, l'eczéma, la gastroentérite, la dysenterie, le rhumatisme, elle est utilisée également pour traiter les infections urinaires, la fièvre et la toux. Selon Saoudi et al (2010) la consommation journalière d'une décoction préparée à partir des tiges et feuilles d'A. campestris permet de réduire les symptômes digestifs. [36]

I-2.7. Activités biologiques [36]

En plus de leurs utilisations traditionnelles, Artemisia campestris possède de nombreuses propriétés biologiques, parmi lesquelles on cite les plus importantes :

I-2.7.1. Activité antioxydante

La partie aérienne d'Artemisia campestris possède des activités antioxydantes significatives. En effet cette plante est riche en composés doués d'activité antioxydante tels

que: les flavonoïdes, les polyphénols et les tanins, ces différents constituants exercent ses actions antioxydantes en inhibant la production de l'anion superoxyde, l'hydroxyle, comme ils inhibent la peroxydation lipidique au niveau des microsomes. Dans une étude faite par Aniya et al (2000) l'activité antioxydante de l'extrait aqueux d'Artemisa campestris a été testée par la méthode de DPPH (2,2-diphenyl-l-1-picrylhydrazyl), les résultats obtenus ont montré que l'extrait aqueux possède une activité antioxydante élevée. De leurs coté Akrout et al (2011) ont étudié l'activité antioxydante de trois extraits de la partie aérienne d'Artemisia campestris (huile essentielle, extrait aqueux, extrait éthanolique 50%) en utilisant trois méthodes différentes: la méthode de DPPH, la technique de décoloration du β-carotène et la méthode d'ABTS (2,2 azinobis-3-ethylbenzthiazoline-6- sulphonic acid), ils ont trouvé que l'huile d'Artemisia campestris possède une faible activité antioxydante, alors que les extraits aqueux et organique montrent une activité antioxydante importante en comparaison à celle de l'huile essentielle. [36]

I-2.7.2. Activité antibactérienne

Artemisia campestris est une plante médicinale utilisée dans le traitement de nombreuses infections telles que les infections urinaire. Naili et al (2010) ont testé l'activité antibactérienne de l'extrait méthanolique des feuilles d'Artemisia campestris, ils ont trouvé que l'activité de cet extrait a été plus efficace contre les bactéries gram positif (Staphylococcus aureus) que les bactéries gram négatif (Escherichia coli). Ben Sassi et al (2007) ont étudié l'activité antibactérienne de quatre extraits organiques (méthanol, acétate éthyle, acétone, chloroforme) de 23 plantes médicinales dont Artemisia campestris contre 14 bactéries gram positif et gram négatif. Les résultats ont montré que l'extrait d'acétone est le seul qui montre une action inhibitrice contre trois types de bactéries:

S. epidermidis, et S. saprophiticus, S. aureus. En outre Artemisia campestris possède des propriétés antifongiques, Kyeong et ses collaborateurs (2007) ont étudié l'effet antifongique de l'extrait aqueux des racines d'Artemisia campestris sur des champignons de mycorhize, les résultats obtenus montrent que l'extrait aqueux possède un potentiel antifongique. Les plantes du genre Artemisia contiennent un sesquiterpène lactone appelé: Artemisinine, ce composant constitue le métabolite secondaire le plus important chez toutes les espèces Artemisia, il est considéré comme une drogue antimalariale très efficace contre le parasite qui cause la malaria: le Plasmodium falciparum. L'artemesinine possède également plusieurs activités, il est efficace contre les maladies infectieuses telle que l'hépatite B. [36]

II- Etude phytochimique des deux plantes

II-1. Les alcaloïdes

Les alcaloïdes sont des substances organiques d'origine naturelle, le plus souvent végétales, azotés, basiques, douées, à faible dose, de propriétés pharmacologiques marquées.

Ils présentent des réactions communes de précipitation. Après extraction, ils sont détectés par des réactions générales de précipitation fondées sur leur capacité de se combiner avec des métaux. La caractérisation de la présence d'alcaloïde peut se faire par précipitation à l'aide de : Réactif silicotungstique : réactif de Bertrand, Réactif tétraiodomercurate de potassium : réactif de Valser-Mayer, Iodobismuthate de potassium : réactif de Dragendorff.

Les propriétés toxiques ou médicamenteuses des alcaloïdes font de ce groupe des métabolites secondaires d'un intérêt particulier. Au niveau du système nerveux central ils agissent comme dépresseurs (morphine, scopolamine) ou comme stimulants (caféine, strychnine,...). Au niveau du système nerveux autonome comme sympathomimétiques (éphédrine), anticholinergiques (atropine). Certains jouent le rôle d'anesthésiques locaux (cocaïne), d'antipaludiques (quinine). [38]

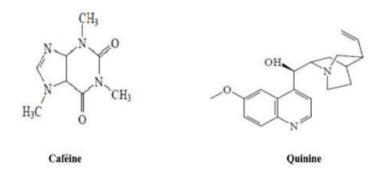


Figure (II.5): structure de quelques alcaloïdes. [39]

II-2. Les flavonoïdes

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

Les flavonoïdes sont des dérivés benzo-y-pyranne. Leur structure de base est celle d'un diphényl propane à 15 atomes de carbone (C6-C3-C6), constitué de deux noyaux aromatiques qui désignent les lettres A et B, reliés par un hétérocycle oxygéné, qui désigne la lettre C. [36]

$$\begin{array}{c|c}
8 & O & 2 \\
\hline
 & A & C \\
\hline
 & S & O
\end{array}$$

Figure (II.6): Structure de base des flavonoïdes.

II-3. Tanins

Ils sont d'origine végétale et non azotée qu'on trouve dans de nombreux végétaux tels que les écorces d'arbres, les fruits (raisin, datte, café, cacao...) et les feuilles de thé. Se sont des composés polyphénoliques, solubles dans l'eau de masse molaire entre 500-2000D, de structures variées ayant en commun la propriété de précipiter les alcaloïdes, la gélatine et les protéines.

Utilisés depuis l'antiquité par l'homme pour le traitement des peaux d'animaux, les tanins ont une importance économique et écologique importante parmi les caractéristiques des tanins le goût astringence qui est une sensation tactile due à la précipitation des protéines salivaires et qui crée une sensation d'assèchement dans la bouche. [39]

Figure (II.7): structure des tanins condensés et leur monomère.

II-4. Les saponines

Le nom saponine dérive du mot latin « sapo », qui signifie savon, parce que ces composés moussent une fois agités avec de l'eau. Ils se composent d'aglycones non polaires liés à un ou à plusieurs sucres. Cette combinaison d'éléments structuraux polaires et non polaires en leurs molécules explique leur comportement moussant en solution aqueuse.

- Comme définition, on dirait qu'une saponine est un glycoside de stéroïde ou de triterpène. Ainsi on distingue fondamentalement, les saponines stéroïdiques et les saponines triterpéniques dérivant tous deux, biosynthétiquement de l'oxydosqualène. Ils manifestent des propriétés hémolytiques, antimicrobiennes, insecticides, molluscicidales, anti-inflammatoires et antalgiques. [38]

Figure (II.8): Squelettes des génines stéroidiques des saponisides (exp :spirostane). [39]

II-5. Les Terpènes et stéroïdes

Les terpènoides sont largement distribués dans la nature, principalement dans le royaume des plantes, ils sont très abondants dans les huiles essentielles. Ils se composent d'un mélange complexe de terpènes ou sesquiterpènes, alcools, aldéhydes, cétones, acides, et esters.

Les terpènes forment un groupe de produits naturels largement représenté et d'un intérêt chimique considérable, très diversifiés. Ils constituent le principe odoriférant des végétaux. Cette odeur est due à la libération des molécules très volatiles contenant 10, 15, 20 atomes de carbones. Les extraites terpéniques sont employées comme épices (girofle) ou comme parfum (rose, lavande).

Ils sont formés de l'assemblage d'un nombre entier d'unités penta carbonées ramifiées dérivées du 2-méthyle butadiène, appelées unités isopréniques (C5H8)n. Ces squelettes peuvent être arrangés de façon linéaire ou bien former des anneaux. De ce fait une classification rationnelle, basée sur ce nombre qu'ils renferment, est possible. [38]

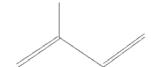


Figure (II.9): Structure de l'unité d'isopréne.

II-6. Les anthocyanes

Les anthocyanes (du grec anthos, fleur et Kuanos, bleu violet) terme général qui regroupe les anthocyanidols et leurs dérivés glycosylés. Ces molécules faisant partie de la famille des flavonoïdes et capables d'absorber la lumière visible, ce sont des pigments qui colorent les plantes en bleu, rouge, mauve, rose ou orange. Leur présence dans les plantes est donc détectable à l'oeil nu. A l'origine de la couleur des fleurs, des fruits et des bais rouges ou bleues, elles sont généralement localisées dans les vacuoles des cellules épidermiques, qui sont de véritables poches remplis d'eau. On trouve également les anthocynes dans les racines, tiges, feuilles et graines. En automne, les couleurs caractéristiques des feuilles des arbres sont du aux anthocyanes et aux carotènes qui ne sont plus masqués par la chlorop. [39]

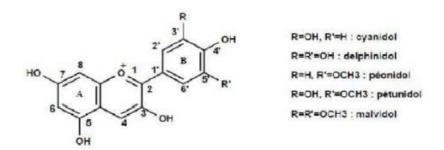


Figure (II.10): structure générale des anthocyanes (le cation flavylium).

II-7. Les leucoanthocyanes

Les leucoanthocyanidines ou flavane-3,4-diols sont des composés organiques incolores de la famille des flavonoïdes proches des anthocyanidines et des anthocyanes.

Les leucoanthocyanidines sont des intermédiaires dans la biosynthèse des anthocyanidines dans les fleurs de Matthiola incana. [13]

Figure (II.11): Structure des leucoanthocyanidines.

II-8. L'amidon

L'amidon (du latin amylum, non moulu) est un glucide complexe (polysaccharide) composé de chaînes de molécules de D-glucose. Il s'agit d'une molécule de réserve pour les végétaux supérieurs et un constituant essentiel de l'alimentation humaine. [39]

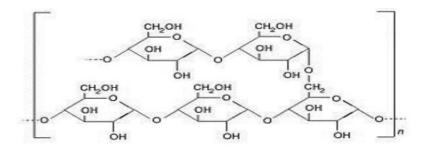


Figure (II.12): Structure de l'amidon

II-9. Glucosides

Les glucosides sont des produits du métabolisme secondaire des plantes. Ils se composent de deux parties. L'une contient un sucre, par exemple le glucose, et est le plus souvent inactive, tout en exerçant un effet favorable sur la solubilité du glucoside et son absorption, voire son transport vers tel ou tel organe. L'effet thérapeutique est déterminé par la seconde partie, la plus active, nommée aglycone (ou aglucone). [40]

Figure (II.13): structure des Glucosides. [39]

III- Méthodes D'extraction

III-1. Définition

L'extraction est une opération ancienne utilisée pour retirer des plantes et de certains organes d'animaux, des produits alimentaires, pharmaceutiques ou odoriférants, sous formes de breuvages, drogues ou parfums. Les solvants utilisés dans ces procédés de séparation des produits végétaux sont généralement l'eau, les alcools, les solvants organiques et/ou chlorés, etc..... [39]

III-2. Principe

Dans les processus d'extraction et de séparation de molécules spécifiques (molécules actives) présentes dans un milieu solide, l'opération fait souvent appel, d'un point de vue technologique, à la diffusion au sein du solide d'un fluide (liquide) porteur, dit solvant d'extraction ; l'extraction se présente ainsi comme une interaction solide – liquide. [3]

Les opérations d'extraction solide-liquide regroupent plusieurs méthodes différentes consistant toutes à faire interagir le solvant sur le matériau solide afin de dissoudre ses composants solubles, en distingue 3 opération sont :

III-2.1. Hydrodistillation

Il s'agit de la méthode la plus simple et de ce fait la plus anciennement utilisée. La matière végétale est immergée directement dans un alambic rempli d'eau, placé sur une source de chaleur, le tout est ensuite porté à l'ébullition. Les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant et l'H.E se sépare de l'hydrolysat par simple différence de densité. L'H.E étant plus légère que l'eau, elle surnage au-dessus de l'hydrolysat (**figure II.14**). Cependant, l'hydrodistillation possède des limites. En effet, un chauffage prolongé et trop puissant engendre la dégradation de certaines molécules aromatiques. [39]

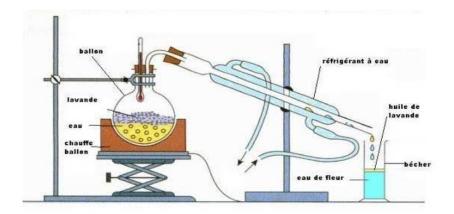


Figure (II.14): Schéma du principe de la technique d'hydrodistillation

III-2.2. Soxhlet

L'extraction par Soxhlet, qui a été employé pendant longtemps, est une technique standard et la référence principale pour évaluer la performance d'autres méthodes d'extraction solide-liquide. L'extraction par Soxhlet est une technique générale et bien établie, et qui dépasse en performance les autres techniques conventionnelles d'extraction, excepté dans le cas de l'extraction des composés thermolabiles. Dans un système conventionnel de Soxhlet, la matière végétale est placée dans une cartouche, et remplie de solvant frais condensé à partir d'un ballon à distiller. Quand le liquide atteint le niveau de débordement, un siphon aspire la solution de la cartouche et la décharge de nouveau dans le ballon à distiller, portant les corps dissous extraits dans le liquide en bloc. Dans le ballon, le corps dissous (soluté) est séparé du solvant par distillation. Le soluté reste dans le flacon et le solvant frais passe de nouveau dans le lit de solide. L'opération est répétée jusqu'à ce que l'extraction complète soit réalisée. [41]

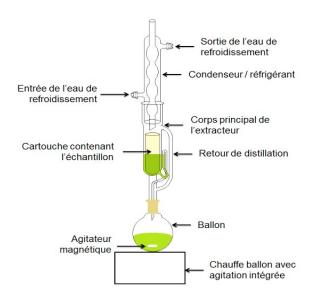


Figure (II.15): Schéma du principe de la technique de Soxhlet

III-2.3. Macération

La macération est une infusion dans un solvant à froid. L'opération bien que généralement longue et à rendement souvent médiocre, est la seule méthode utilisable dans le cas de l'extraction d'un ensemble de molécules fragiles. Pour être efficace, une macération, peut durer de 4 à 10 jours environ ; ceci peut présenter quelques inconvénients, en termes de fermentation, ou de contamination bactérienne notamment si le solvant utilisé est l'eau. Ces phénomènes peuvent entraîner une dégradation rapide des molécules actives. En vue d'éviter ou de réduire ces inconvénients, la macération peut être opérée dans un récipient couvert, le tout à l'abri de la lumière et, dans certains cas, maintenue dans un réfrigérateur. [38]

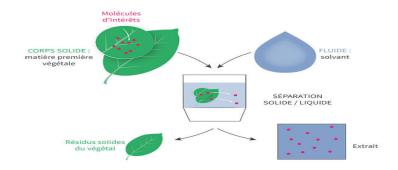


Figure (II.16): Schéma du principe de la technique de Macération

Partie experimentale

Chapitre III: Matériels et Méthodes

I- Criblage phytochimique pour les deux pantes

I-1. Composition chimique des plantes

I-1.1. Test des alcaloïdes

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



Photo 1 : Détection des alcaloïdes.

I-1.2. Teste des flavonoïdes

On met 10 g de produit dans un 150 ml de HCl à 1% pendant une nuit, pois on filtre et procéder au test. On prend 10 ml de filtrat, le rendre basique par un (NH_4OH) . l'apparition de la couleur jaune clair indique la présence des flavonoïdes.



Photo 2 : Détection des flavonoïdes.

I-1.3. Teste des tanins

On prend 5 g de la poudre, l'extraction est réalisée avec 20 ml d'alcool éthylénique (C_2H_5OH) , Ensuite on filtre après 15 mn d'agitation.

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

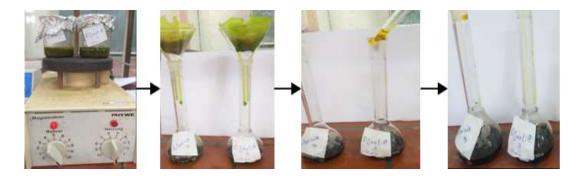


Photo 3: Détection des tanins.

I-1.4. Teste des saponisides

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



Photo 4: Détection des saponines.

I-1.5. Teste des stérols non saturés et terpènes

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



Photo 5 : 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 distillé, on porte au bouillant pendant 15 mn, ensuite on filtre, ajouter quelque gouttes de HCl et de (NH_4OH) , le changement de couleur indique la présence des anthocyanes.



Photo 6 : Détection des Anthocyanes.

I-1.7. Teste des Leucoanthocyanes

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



Photo 7: Détection des leucoanthocyanes.

I-1.8. Teste de l'amidon

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



Photo 8 : Détection de l'amidon.

I-1.9. Teste 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.

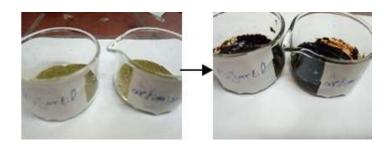


Photo 9 : Détection des glucosides.

I-2.Extraction

I-2.1.Macération

On peser 50 g de la plante sèche et broyée et introduire dans un erlenmayer imprégné environ 800 ml d'eau distillée (chaude pour accélérer le processus) et bien agiter, laissant environ 24 heures. (Le même processus pour les deux plantes)



Photo 10 : le montage de macération

I-2.2.Filtration sous vide

Après le 24 heures on filtre la solution, on utilisé fiole à vide et papier filtre.



Photo 11: le montage de filtration sous vide.

II-2.3. Evaporation

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



Photo 12: Montage d'évaporation de solvant.

II-Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion

II-1. Matériau étudie

II-1.1. Caractéristiques des aciers (X70)

L'acier API 5L X70 est un acier au carbone désigné par sa limite élastique (70).

- API 5L signifie: pipeline.
- X70 signifie : le grade de l'acier. Les autres grades sont, par exemple, A, B, X42, X60.
- Le chiffre 70 signifié : 70000 psi, c'est la limite élastique de l'acier en psi « pound per square inch » (livre par pouce carré)

II-1.2. Propriétés métallurgiques (Composition chimique)

Elle est obtenue par l'analyse par spectrométrie (mesure d'onde d'élément) L'acier X70 contient une faible teneur de carbone (0.085).

La composition chimique (massique) de l'acier grade API 5L X70estillustre dans le tableau suivant :

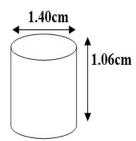
Tableau(III.1): Composition chimique de l'acier X70 étudié.

Elément	С	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
X 70 %	0.125	1.680	0.270	0.051	0.040	0.021
Elément	S	Cu	Ti	Nb	Al	P
X70 %	0.005	0.045	0.003	0.033	0.038	0.012

II-2. Préparation des échantillons

II.2.1. Découpage

Les échantillons ont été découpés de diamètre 1.40 cm et hauteur 1.06 cm La forme et les dimensions des échantillons, utilisés dans les essais, sont données sur la figure.



Figure(III.1): Forme et dimensions des échantillons en cm



Photo 13 l'échantillon de l'acier X70

II-2.2. Polissage

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



Figure(III.2):Instruments de type FORCIPOL 2V Metkon



Photo 14: L'échantillon préparé pour le microscope optique

II-3. Préparation des milieux corrosifs

A partir d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique (mère) on a préparé une solution fille de concentration 1 M.



Photo 15: La solution de HCl (1M)

Tableau(III.2): Les propriétés physiquo-chimiques d'acide chlorhydrique

Forme brute	HCl
Densité	1.190g/cm3
Masse molaire	36.46 g/mol
Pureté	36.5%

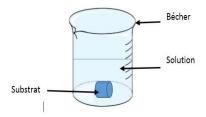
II-4. L'inhibiteur

Les deux Inhibiteurs utilisés dans le teste sont l'extrait de thymus algeriensis et de Artemisa campestris.

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

II-5.1. Dispositif expérimental

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

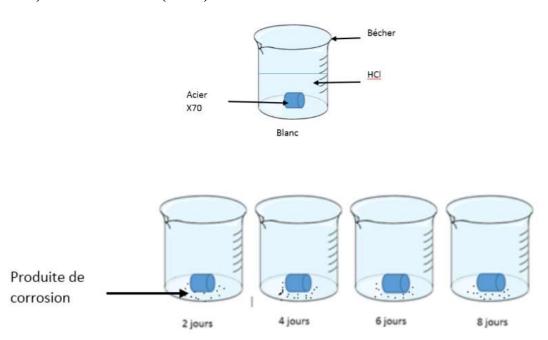


Figure(III.3): Dispositif pour l'étude gravimétrique.

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.

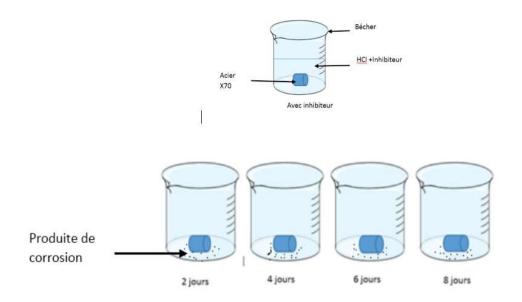
Dans cette étude, on a effectué des essais de perte de masse dans deux milieux différents. Le premier est HCl (sans inhibiteur) de concentration (1M) et la deuxième est HCl avec inhibiteur (Thymus algeriensis ou Artemisia campestris).

a) Sans inhibiteur (blanc):



Figure(III.4): dispositif expérimental (sans inhibiteur)

b) Avec inhibiteur (Thymus algeriensis / Artemisia campestris):



Figure(III.5): dispositif expérimental (avec inhibiteur)

II-5.2. Procédures expérimentales

Avant toutes mesure, les échantillons subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1200 suivi d'une mesure des dimensions à savoir l'épaisseur et le diamètre à l'aide d'un pied à coulisse. Après, les pièces subissent un deuxième polissage au papier abrasif (grain 1200) suivi d'un lavage à l'eau distillée, un dégraissage par l'acétone, et d'un séchage à l'aide d'un séchoir électrique.

Une fois la préparation de l'état de surface est achevé, l'échantillon est pesé et introduit immédiatement dans un bicher. La température de ce dernier a été maintenue constante à 25 °C. Ces échantillons sont immergés dans une position inclinée dans des petites bicher contenant du HCl (1M), sans et avec addition de même concentrations (2ml) de l'extrait de thymus algeriensis et de Artemisa campestris. Après une durée d'immersion bien déterminée (2, 4, 6, 8 jours) la pièce est lavée, séchée et enfin pesée.

La figure suivante montre le dispositif utilisé pour les mesures gravimétriques.



Photo 16: l'acier x70 dans milieu acide HCl sans inhibiteur.



Photo 17: l'acier x70 dans milieu acide HCl avec l'inhibiteur.

II-6. Etude gravimétrique

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion de l'acier X70, immergé dans l'acide chlorhydrique en absence et en présence de l'inhibiteur de l'extraie de la plante thymus algeriensis et de l'extraie de la plante artemisia campestrisa une même concentration, ont été obtenus par la méthode expérimentale : masse perdue.

La vitesse de corrosion est déterminée après plusieurs jours d'immersion : 2, 4, 6 et 8 jour, à une température ambiante. La valeur de la vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{V_{corr}} = \frac{\Delta \mathbf{m}}{\mathbf{S}.\,\mathbf{t}}$$

V_{corr}Peut être exprimé en g.cm⁻². j⁻¹

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

$$E\% = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100$$

Où V_{corr} et V_{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

II-7. Technique analyse de la surface

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



Photo 18: microscope optique

Chapitre IV: Résultats et discussions

I-1. Criblage phytochimique

Les résultats des tests phytochimiques, qui ont été mené sur écorce de la plante de grenade sont indiqué mes dans le **Tableau (IV.1)**:

Tableau (IV.1): Résultats des tests phytochimiques des plantes.

Composé chimique	Résu	ltats	Photographiés des résultats
	Thymus Artemisia		
	algeriensis	campestris	
Alcaloïdes	++	+	Précipité blanc Jaunâtre
Flavonoïdes	++	++	Jaune claire
Tanins	+++	+++	Verte
Saponisides	+++	+++	formation d'un mouse
Stérols non saturés et terpènes	-	++	l'apparition d'un couleur violé ou marron
Anthocyanes	+++	+++	Changement de couleur
leucoanthocyanes	-	-	l'apparition d'une couleur rouge
Amidon	+	-	changement de couleur au bleu violé

Glucosides	++	++	L'apparition d'une couleur rouge brique
------------	----	----	---

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 Thymus algeriensis et l'extrait d'Artemisia campestris riches en quantités importantes de substances organiques azotés et parfois oxygénés. Ces substances généralement sont hétérocycliques aromatiques tel que : Tanins, Saponisides, Flavonoïdes et l'Alcaloïde pour cette raison sur laquelle, on a utilisé les extraits ou leurs huiles essentielles comme un inhibiteur de corrosion dans des milieux agressifs.

I-2. Extraction

Afin d'évaluer la valeur de rendement des deux plantes, nous avons administré la poudre de plante avec de l'éthanol pendant 24 heures (50 grammes de la plante sont placés dans 200 ml d'éthanol).

Après 24 heures, le mélange a été filtrée et la solution du solvant a été évaporée dans un évaporateur rotatif, puis l'évaporation supplémentaire a été récupérée et pesée quantitativement (poids).

I-2-1. Détermination du rendement

Le rendement a été calculé par le rapport au poids total dela poudre végétale.

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

Pp : poids totale de la poudre végétale

Ph: poids de l'extra

Calcule de Ph:

$$Ph = Pt - Pb$$

Pt: poids totale (ballon +extra).

Pb: poids de ballon.

✓ Pour l'Artemisia campertris

Donc:
$$R\% = 7.2686/50 \times 100$$

=> $R\% = 14.5372\%$

✓ Pour Le Tymus algeriensis

II- Etude gravimétrique

II-1. Observation de l'acier

L'observation microscopique de microstructure d'échantillons après l'essai nous trouvons les figures suivant.

II-1.1. Observation microscopique



Photo 19: surface de l'acier avant immersion.



Photo 20 : surface de l'acier après immersion en solution HCl.

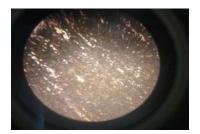


Photo 21 : surface de l'acier après immersion en solution HCl + inhibiteur.

> Type de corrosion



Photo 22:1'acier X70 corrosion par piquer.

II-1.2. Energie dispersion rayon X (EDX)

Les analyses EDX des échantillons

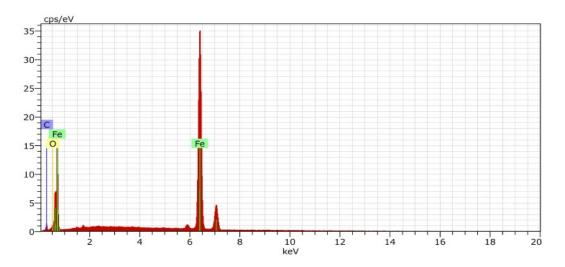


Figure (IV.1): spectre de l'énergie dispersion des rayons X de l'acier X70.

II-1.3. La diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons

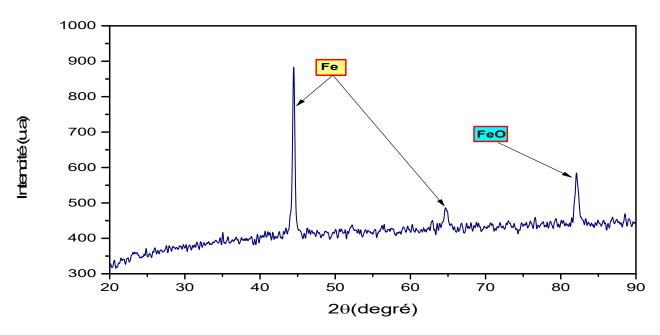


Figure (IV.2) : diffractogramme de diffraction des rayons X de l'acier X70.

II-2. Effet de temps d'immersion

Afin de déterminer le temps d'immersion optimale, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier X70 en milieu HCl à concentration (1 M) à différents temps d'immersion (2jours, 4jours, 6jours et 8jours).

Le tableau donne les valeurs de la perte de masse (Δm), la vitesse de corrosion (V) de l'acier X70.

Tableau(IV.2): Variations de la perte de masse, la vitesse de la corrosion

Les solutions	Temps		V
	d'immersion	Δm (mg)	(10^{-3}mg.cm-)
	(jour)		2.jour -1)
	2	0.02	1.2853
HCl	4	0.0654	2.1124
	6	0.0853	1.8368
	8	0.1099	1.7749
	2	0.0089	0.57516
Artemisia	4	0.0136	0.43696
	6	0.0224	0.47986
	8	0.0298	0.47879
	2	0.0082	0.52692
Thymus	4	0.0134	0.43298
	6	0.0226	0.48684
	8	0.029	0.46835

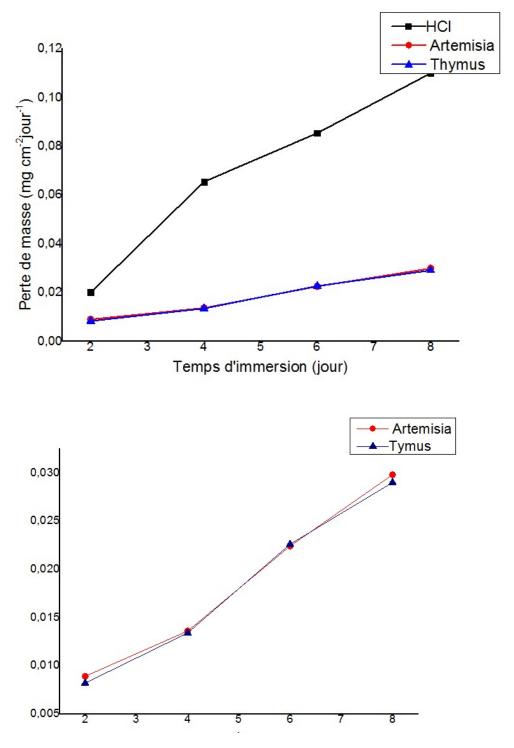
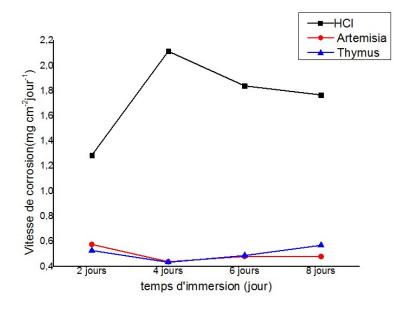


Figure (IV.3) : Variations de la perte de masse Δm de l'acier X70 à différentes solutions (HCl ,Artemisia campestriset Thymus algeriensis) en fonction du temps d'immersion.



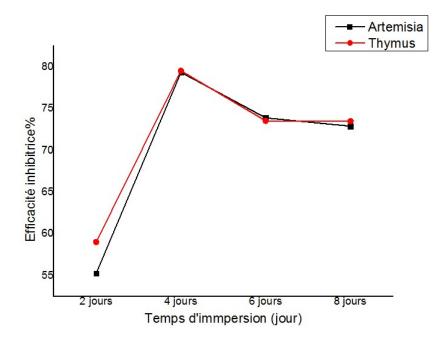
Figure(IV.4) : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X70 à différentes solutions (HCl, Artemisia campestris et Thymus algeriensis) en fonction du temps d'immersion.

L'analyse des deux figures nous permet de constater que la perte de masse moyenne de l'acier X70 en milieu de concentration d'acide chlorhydrique (1M) augmente rapidement avec le temps d'immersion, ce qui signifie qu'il y a une dissolution continue du métal dans un milieu acide. Quant aux inhibiteurs, il est vrai que la corrosion augmente avec le temps, mais à des valeurs bien inférieures par rapport à l'acide chlorhydrique moyen, et même la vitesse de corrosion est plus faible

II-3. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier

Tableau(IV.3):	Variation	de l'efficacite	inhibitrice
----------------	-----------	-----------------	-------------

Temps d'immersion	EI (Artemisia)	EI (Thymus)
(jour)	%	%
2 jours	55,24	59
4 jours	79,32	79,51
6 jours	73,88	73,51
8 jours	72,88	73,47



Figure(IV.5) : Variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de temps d'immersion (jour).

D'après cette figure nous remarquons que l'efficacité inhibitrice de corrosion elle est varié selon le temps d'immersion entre les deux inhibiteurs utilisé, Là où l'inhibiteur du Thymus algeriensis était le plus efficace dans le temps 2 jours et 4 jours, avec des valeurs 55.24% et 79.32%, contrairement à le temps de 6 jours, l'inhibiteur Artemisia campestris est devenu le plus efficace a une valeur 73.88%.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail décrit l'étude du comportement corrosif des alliages d'acier en milieu acide chlorhydrique HCl (1M) et l'utilisation d'un composé végétal, qui est extrait de plantes (thymus algeriensis et de Artemisa campestris, où il s'agissait d'une étude comparative entre l'effet des deux extrais sur l'inhibition de la corrosion de l'acier.

- Tout d'abord, nous avons confirmé la présence de composés chimique (Tanins, Saponisides, Flavonoïdes et l'Alcaloïde...) dans l'extrait des deux plantes.
- -Deuxièmement l'étude gravimétrique sant inhibiteur (blanc) et l'étude gravimétrique avec inhibiteur (thymus algeriensis ou Artemisa campestris) sur l'acier X70 par l'effet de temps d'immersion.

Et à la fin nous sommes arrivés à la conclusion

- A noter que Thymus algeriensis et l'extrait d'Artemisiacampestris sont riches en grandes quantités de matière organique azotée et parfois en oxygène. Il s'agit généralement de substances aromatiques hétérogènes telles que: tanins, saponisides, flavonoïdes et alcaloïdes, c'est pourquoi des extraits ou leurs huiles essentielles ont été utilisés comme inhibiteur de corrosion dans des milieux agressifs.
- Nous avons également constaté à travers les résultats que la perte de masse moyenne de l'acier X70 en milieu de concentration d'acide chlorhydrique (1M) augmente rapidement avec le temps d'immersion, ce qui signifie qu'il y a une dissolution continue du métal dans un milieu acide. Quant aux inhibiteurs, il est vrai que la corrosion augmente avec le temps, mais à des valeurs bien inférieures par rapport à l'acide chlorhydrique moyen, et même la vitesse de corrosion est plus faible.
- On note également que l'efficacité inhibitrice de corrosion varie en fonction du temps d'immersion entre les deux inhibiteurs utilisés, où l'inhibiteur de thymus était le plus efficace au temps de 2 et 4 jours, avec deux valeurs de 55,24% et 79,32%, contrairement au temps de 6 jours, l'inhibiteur d'Artemisia est devenu le plus efficace avec la valeur de 73,88%.
- De plus, le rendement de l'extrait d'Artemisia campestris 14.5372% était supérieur au rendement de l'extrait de Thymus algeriensis 2.643%.

Nous nous sommes intéressés à l'extraction et à l'étude électrochimique des alcaloïdes, flavonoïdes, tanins) issus de Thymus algeriensis et d'Artemisia campestris ces substances peuvent adsorber sur la surface de l'acier formant une couche protectrice. La présence de cette couche est confirmée par l'amélioration des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à- vis de l'acier X70 en milieu acide chlorhydrique 1 M par l'ajout de ces extraits.

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

Bibliographie

- [1]: M H, Hussin . M J,Kassim (2011). Materials Chemistry and Physics, 125, p. 461–468.
- [2]: O K, Abiola. A O, James (2010). Corrosion Science, 52, p. 661–664.
- [3]: MH, Hussin et al. journal of chemistry, (2011) doi:10.1016/j.arabjc.2011.07.002.
- [4]: OSTAVARI, A. HOSEINIEH, S.M., PEIKARI, M. Shadizadeh, S.R., Hashemi, S.J. (2009) Corrosion Science, 51 1935–1949.
- [5]: AFNOR, Cefracor (1992). Corrosion et protection des métaux, PP.303-352
- [6]: U. R. EVANS, J. Franclin Institut 208 (1929), p. 45 cité dans « ROBIN J., Introduction aux méthodes électrochimiques. Edition Masson et Cie (1967), PP 357.
- [7]: C. Wagner, W. Traud, (1938). Uber die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Uberlagerung von electrochemischen Teil vorgängen und ubre die Potencialbildung am Mischel Electroden .44 No7, PP. 391-402.
- [8]: E. Bardal (2004) .corrosion and protection; Springer 5.
- [9]: B. Normad, B. Balland(2004). Prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique; presses polytechniques.2.
- [10]: R. Mehibil(2008). Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium. Université de Skikda.
- [11] D. Nadir; R. Rabah(2004). Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion,.
- [12]: K. Rouibah(2003). Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle",.

- [13]: S. Bensaada. Effet des inhibiteurs de corrosion ZnCl2, Na2MoO4 et ZnCl2+Na2MoO4 sur le comportement de l'acier pour armature a beton en milieu oxydant NaCl.
- [14]: O.Alloui (2006). L'effet inhibitrice de méthoxy méthyl triphenyl phosphonium chloride contre la corrosion dans un millieu H2SO4 0.5M. Université kasdi merbah ouargla.
- [15]: A. Col, M. Colombié(2010). Matériaux Métalliques, «Phénomènes de Corrosion, 4ième partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse. Dunod.
- [16]: H. Elbakouri (2000). Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique, Université Mohammed 1 Oujda Maroc.
- [17]: S.Lekmiri(2015).étudier l'éficacité de certains sels de phosphine contre la corrosion dans les milieux acides et salins. Univérsite du martyr Hamma Lakhder Eloued.
- [18]: C. Defontaine(2011). Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré, Journée thématique.
- [19]: O.Larabi(2017). Contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone par des composés organiques en milieu acide agressif .université abou bekr belkaid Tlemcen.
- [20]: N.Bouamama, S.Madene(2015). Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin. Université Abderrahmane MIRA Bejaia.
- [21] :K.Dob (2018). Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux. Université 20 Août 1955 Skikda.
- [22]: L. Babouri (2015). La corrosion de l'alliage binaire Cu-Zn en milieu NaCl 3% et son inhibition par le Carbonate de cerium-Caractérisation de surface .Université 20 Août 1955-Skikda.

- [23]: GUEBLI, Basma(2016). Etude des phénomènes de corrosion liés a la détérioration des aciers pour tubes galvanisés. Université ARBI TBESSI Tebessa.
- [24]: R.D. Kane, S. Srinivasan (1996). experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.
- [25]: M. Benarioua(2013). Inhibition de la corrosion d'un acier ordinaire par les chromates et les molybdates. Université Hadj Lakhder Batna.
- [26]: N.Saigaà(2016). Étude physicochimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique. Université Larbi Tébessi Tébessa.
- [27]: D. Landolt(1993). Corrosion et Chimie de Surface des Matériaux, Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [28]:B. Mezhoud(2011). Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers. Université Mentouri Constantine.
- [29]: G. Trabanelli, Y. Marcel Dekker, F. Mansfield(1987). Corrosion Mechanism, PP. 119.
- [30] : BENTISS, F(1999). Synthèses et etudes physicochimique des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide. Université des sciences et technologies de Lille.
- [31]: TOUHAMI, Aicha(2017). Etude chimique et microbiologique des composants des huiles essentielles de différents genres Thymus récoltées dans les régions de l'Est Algérien pendant les deux périodes de développement. Université de Badji Mokhtar Annaba.
- [32]: NAIT SLIMANE, Dalida. ZADDI, Sonia(2012). Effet de l'association de deux huiles essentielles de Thymus algeriensis(Boiss. Et Reut.) et d'Origanum glandulosum (Desf.) sur Escherichia coli et Staphylococcus aureus. Université Abderrahmane MIRA de Bejaia.
- [33]: ALOUACHE, Fatah. BENMEZIANE, Salem(2017). Etude comparative des activités biologiques des huiles essentielles et extraits volatiles (CO2 supercritique) de plantes aromatiques du genre Thymus. Université A. MIRA Bejaia.

- [34]: BESSEDIK, Majdeddine Larbi. KHENFER, BenHaoua(2015). Etude de l'activité antifongique des huiles essentielles d'Eucalyptus globulus et Thymus algeriensis contre quelques champignons phytopathogènes des palmes du palmier dattier (Phoenix dactylifera L). Universite Kasdi Merbah Ouargla.
- [35]: BENMADI, zahia .ABIDA, hayet(2018). Effet des extraits de Thymus vulgaris chez Escherichia coli Responsable des infections uro-génitales. Université Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.
- [36]: BOUDJOUREF, mourad(2011). Etude de l'activité antioxydant et antimicrobienne d'extraits d'Artemisia campestris L. université ferhat Abbes Sétif.
- [37]: ZEGHDOUD, Hanane(2018).valorisation de deux plantes médicinales abondantes en Algérie et évaluation de leurs effets. Université Mohamed Khider biskra.
- [38]: KHALFAOUI, Ines(2019). Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl. Université Mohamed Khider de Biskra
- [39] : KHARCHI, chaima(2017). Composition chimique et activité antioxydant de l'huile essentielle du Gombo. Université Mohamed Khider de Biskra
- [40]: ZIANI,Fatma. BENYAHYA, Mariem(2014). L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essntielles en milieu acide sulfurique. Université Dr Moulay Tahar de Saida.
- [41]: HASNI, Nouria (2013) .Contribution a l étude de l'optimisation de l'extraction solide-liquide des lipides par Soxhlet du caroubier (caratonia siliqua) de la région de Tlemcen. Université Abou Bakkr Belkaid Tlemcen.

Résumé:

La corrosion est la démolition spontanée du métal en raison de son interaction avec le milieu environnant, et c'est un phénomène d'une grande importance notamment en termes de son impact sur diverses activités humaines.

Dans ce travail, nous visons à trouver un moyen de réduire la corrosion d'un échantillon d'acier en utilisant la chimie verte en extrayant un inhibiteur de corrosion de *Thymus algeriensis* et *Artemisia campestris* et en les utilisant dans une solution de HCl (1M) suivie par une étude comparative des deux extrais sur l'inhibition de la corrosion de l'acier.

Nous avons fait cette étude en utilisant la méthode gravimétrique et nous avons obtenu des résultats positifs.

Mots clés: Corrosion de l'acier, extraction, inhibiteur de corrosion, méthode gravimétrique.

Summary:

Corrosion is the spontaneous demolition of metal due to its interaction with the surrounding environment, and it is a phenomenon of great importance especially in terms of its impact on various human activities.

In this work, we aim to find a way to reduce the corrosion of a steel sample using green chemistry by extracting a corrosion inhibitor from **Thymus algeriensis** and *Artemisia campestris* and using them in HCl solution followed by a comparative study of the two extracts on the corrosion inhibition of steel.

We did this study using the gravimetric method and we got positive results.

Keywords: Steel corrosion, extraction, corrosion inhibitor, gravimetric method.

ملخص:

التآكل هو التدمير التلقائي للمعدن بسبب تفاعله مع البيئة المحيطة، وهو ظاهرة ذات أهمية كبيرة خاصة من حيث تأثيره على الأنشطة البشرية المختلفة.

في هذا العمل، نهدف إلى إيجاد طريقة لتقليل تآكل عينة الفولاذ باستخدام الكيمياء الخضراء عن طريق استخراج مثبط التآكل من الجرتيل و الدقفت واستخدامهما في محلول HCl (1M) تليها دراسة مقارنة للمستخلصين حول تثبيط تآكل الفولاذ.

قمنا بهذه الدراسة باستخدام طريقة قياس الوزن وحصلنا على نتائج إيجابية.

الكلمات المفتاحية: تآكل الصلب ، الاستخلاص ، مانع التآكل ، طريقة الجاذبية.