

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

Université de Ghardaïa

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

N° d'ordre :

N° de série :



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : *Sciences et Technologie*

Filière : *Génie des procédés*

Spécialité : *Génie chimique*

Par : ^{Mlle} Karima ZAHY et ^{Mlle} Noura ZAHOUANI

Thème

**Etude de l'effet de l'inhibition de l'hydrolat de la plante
« *Pituranthos Chloranthus* » sur la corrosion de l'acier X70 en
milieu acide chlorhydrique (HCl) 1M**

Soutenu publiquement le 23/06/2019

Devant le jury :

^{Mlle} Amel TRABELSI	MAA	Université de Ghardaïa	Président
Mr Abdelhakim LAKHDARI	MAA	Université de Ghardaïa	Examineur
^{Mlle} Oum Kelthoum LAGHOUTER	MAB	Université de Ghardaïa	Examineur
Mr Khaled MANSOURI	MCB	Université de Ghardaïa	Encadreur

Année universitaire 2018/2019

Remerciement



Nous remercions avant tout, le Dieu, le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donnée pour terminer notre travail.

Nous tenons à remercier tout d'abord notre promoteur **Dr MANSOURI Khaled** de nous avoir confié ce thème et de nous avoir orienté et conseiller afin de réaliser ce travail.

Nos sincères remerciements vont également aux membres de jury: **Mlle Amel TRABELSI**, maître assistante à l'université de Ghardaïa, qui nous a fait l'honneur de présider ce jury, **Mr Abdelhakim LAKHDARI**, maître assistant à l'Université de Ghardaïa et **Mlle Oum Kelthoum LAGHOUITER** maître assistante à l'Université de Ghardaïa, qui nous ont fait l'honneur d'accepter d'examiner notre travail.

Nous tenons particulièrement à adresser nos plus vifs remerciements à la frangine **Ahlam. Z** ingénieur au laboratoire de physiologie à l'université de Ghardaïa pour son soutien et son aide.

Un remerciement spécial à tous le personnel du laboratoire de l'université de Ghardaïa et les laborantins **d'ALPHA-PIPE**.

En fin, nous n'oublions pas d'adresser nos vives gratitude à tous nos enseignants, qui ont contribué à notre formation tout au long de ces années d'étude.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à

Celui qui a toujours garni mes chemins avec force et lumière Mon très cher père et la plus belle perle du mondema très chère mère

Ma grand-mère, que je demande à mon Dieu, le tout puissant de lui donner la santé et longévité

Mes frères adorés ALI et SMAIL

Mes sœurs AHLAM, MAZOUZA et à sa petite famille en particulier ses filles ALAA et WASSILA sans oublier son mari MOHAMMED.

Ma binôme KARIMA et sa famille

Tous mes collègues de la promotion génie chimique.

Noura

A decorative graphic at the bottom of the page features a row of five pink roses. The roses are arranged in a slightly curved line, with the first two on the left and the last two on the right. The background behind the roses is a soft, light pink gradient. The entire graphic is enclosed in a faint, light-colored oval border.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, d'amour et de reconnaissance à:

Ma chère mère et mon père,

À ma sœur Zineb et ses filles : Sirine et Raghade

À ma sœur Naima et ses enfants : Mohammed Ali et Ismail

À mes Chères sœurs : Fatima Zohra, Siham et Chahrazed

À mon cher frère : Slimane,

À ma chère grand-mère : BEN DIB Rebha

Tous les membres de la famille

*A ma binôme **Noura** et sa famille*

A tous mes amis

A tous ceux que j'aime

Karima



Résumé :

Le présent travail est consacré à l'étude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 en milieu acide HCl à 1M par l'hydrolat de la plante « *Pituranthos chloranthus* ».

Cette étude a été réalisée au niveau du laboratoire à l'université de Ghardaïa, les échantillons de l'acier X70 ont été préparés après le découpage, le nettoyage et le polissage.

A partir de la technique d'hydro-distillation, on a obtenu l'hydrolat de la plante « *Pituranthos chloranthus* », implantée dans la région de Ghardaïa afin de l'utiliser comme inhibiteur de corrosion.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de l'hydrolat, ajouté après une demi-heure.

Mots-clés : Hydrolat, *Pituranthos chloranthus*, Corrosion de l'acier X70, Inhibiteur de corrosion, acide chlorhydrique.

Abstract:

In the present work, we have set ourselves to follow the study, using gravimetric techniques, of the corrosion inhibition of X70 steel in the center of 1M hydrochloric acid by the hydrate of the plant *Pituranthos chloranthos*.

This study was conducted at the laboratory level at the University of Ghardaia; samples of X70 steel were prepared after cutting, cleaning and polishing.

From the hydro-distillation technique we obtain the hydrolate of the plant *Pituranthos chloranthus* implanted in the region of Ghardaia. To use it as a corrosion inhibitor. The results obtained showed that the rate of corrosion decreases as a function of the increase in the concentration of the added hydrate concentration after half an hour

Keywords: hydrate, *Pituranthos chloranthos*, Corrosion of X70 steel, Corrosion inhibitor, hydrochloric acid.

ملخص :

في العمل الحالي قمنا بمتابعة الدراسة ، باستخدام تقنيات الجاذبية ، للتنشيط في التآكل للصلب X70 في وسط حامض حمض الهيدروكلوريك MI بواسطة هيدرات نبات القزاح.

اجريت هذه الدراسة على مستوى مخبر جامعة غرداية ، وتم تحضير عينات من الصلب X 70 بعد القطع والتنظيف والتلميع.

من خلال تقنية التقطير المائي ، نحصل على هيدرات نبات القزاح المتواجدة في منطقة غرداية. لاستخدامها كمثبط للتآكل.

أظهرت النتائج أن سرعة التآكل تنخفض بزيادة تركيز الهيدرات المضافة بعد نصف ساعة.

الكلمات المفتاحية : هيدرات ، القزاح ، تآكل الصلب X70 ، مانع التآكل ، حمض الهيدروكلوريك.

Table des matières

Liste des abréviations	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux.....	IV
INTRODUCTION GENERALE	1
Références Bibliographiques	3

Chapitre I Généralités sur la Corrosion

I-1 Introduction :	4
I-2 Généralités sur la corrosion des métaux :	4
I-2-1 Définition de la corrosion :	4
I-2-2 Facteurs de corrosion :	4
I-2-3 Différents formes de corrosion :	6
I-2-3-1 Corrosion généralisée ou uniforme :	7
I-2-3-2 Corrosion localisée :	7
I-2-4 Modes de corrosion :	10
I-2-5 Méthodes d'évaluation de la corrosion :	12
I-2-5-1 Méthodes gravimétriques :	12
I-2-5-2 Méthodes électrochimiques :	13
I-2-6 Moyens de lutte contre la corrosion :	13
I-2-6-1 Protection cathodique :	13
I-2-6-2 Protection anodique :	14
I-2-6-3 Protection par revêtements :	14
I-2-7 Notions sur les aciers :	14
I-2-7-1 Introduction :	14
I-2-7-2 Définition :	15
I-2-7-3 Transformations de phase dans les aciers :	15
I-2-7-4 Fabrication de l'acier :	16
I-3 Conclusion :	16
Références Bibliographiques	17

Chapitre II Inhibiteurs de Corrosion

II-1 Introduction :	20
II-2-1 Historique :	20
II-2-2 Définition :	20
II-2-3 Propriétés :	21
II-2-4 Classification des inhibiteurs de corrosion :	21
II-2-4-1 Composition chimique :	21
II-2-4-2 Mécanismes d'action électrochimique :	22
II-2-4-3 Mécanismes d'inhibition :	23
II-2-4-4 Classification selon le domaine d'application :	24
II-3 Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide :	25
II-3-1 Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide :	25
II-3-2 Mécanismes d'action :	26
II-4 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles :	27
II-5 Conclusion :	30
Références Bibliographiques	31

Chapitre III Aperçu Sur L'extraction

III-1 Introduction :	33
III-2 Bref historique sur l'extraction :	33
III-3 Extraction :	34
III-3-1 Extraction liquide – liquide :	34
III-3-2 Extraction solide-liquide :	35
III-4 Extraction liquide – solide :	35
III-4-1 Introduction :	35
III-4-2 Principe :	36
III-4-3 Mécanismes de l'extraction solide-liquide :	36
III-4-4 Avantages de l'extraction liquide-solide :	37
III-4-5 Performances de l'extraction solide-liquide :	37

III-5 Méthodes d'extraction :	38
III-5-1 Principales méthodes d'extraction :	38
III-5-1-1 Entraînement à la vapeur d'eau :	38
III-5-1-2 Hydro-distillation :	39
III-5-1-3 Distillation à vapeur saturée :	39
III-5-1-4 Hydro-diffusion :	40
III-5-1-5 Expression à froid :	40
III-5-2 Autres méthodes d'obtention des extraits volatils :	40
III-5-2-1 Extraction par solvants :	40
III-5-2-2 Extraction par le corps gras :	41
III-5-2-3 Extraction assistée par micro-ondes :	41
Références Bibliographiques	43

Chapitre IV Généralités Sur La Plante Pituranthos Chloranthus

IV-1 Introduction :	42
IV-2 Définitions :	42
IV-3 Présentation de la plante « <i>Pituranthos chloranthus</i> » :	43
IV-3-1 Noms communs :	43
IV-3-2 Ecologie :	43
IV-3-3 Description botanique :	43
IV-3-4 Position systématique de « <i>Pituranthos chloranthus</i> » :	44
IV-3-5 Usages traditionnels :	45
IV-3-6 Toxicité :	45
IV-4 Conclusion:	45
Références Bibliographiques	46

Chapitre V Matériels et Méthodes

V-1 Introduction :	48
V-2 Matériels de laboratoire :	48
V-3 Matériel végétale :	49

V-4 Technique d'extraction :	49
V-4-1 Méthode hydro-distillation :	49
V-4-2 Extraction liquide-liquide :	50
V-4-3 Analyse physico-chimique de l'hydrolat :	52
V-5 Matériau étudié :	53
V-6 Préparation des échantillons :	54
V-6-1 Découpage :	54
V-6-2 Polissage :	54
V-7 Préparation de la solution corrosive :	55
V-8 Inhibiteur utilisé :	57
V-9 Protocole expérimental de l'essai gravimétrique :	57
V-10 Conclusion	60
Références Bibliographiques	61

Chapitre VI Résultats et Interprétations

VI-1 Introduction :	62
VI-2 Résultats d'analyse physico-chimique:	62
VI-3 Résultats de l'étude gravimétrique :	62
VI-4 Conclusion.....	66
CONCLUSION GENERALE.....	67

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
API 5L	American Petroleum Institute, Spécifications pour API 5L adhérer à l'Organisation internationale de normalisation.
A	La ferrite.
C_{inhi}	Concentration de l'inhibiteur
Γ	L'austénite.
P	L'efficacité inhibitrice.
P.ch	Pituranthos chloranthus.
PSL 2	Des exigences obligatoires pour équivalent carbone, la ténacité, la limite d'élasticité maximale et résistance à la traction maximale.
V_{corr}	Vitesse de corrosion sans inhibiteur.
V_{inh}	Vitesse de corrosion avec inhibiteur.
X70	Grades de l'acier au carbone manganèse utilisé pour le transport des hydrocarbures sous une pression de service de 70 bars.

Liste des figures

Figure	Nom de la figure	Page
Fig (I.1)	Formes de corrosion	6
Fig (I.2)	Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint	7
Fig (I.3)	Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl	8
Fig (I.4)	Exemple de corrosion galvanique	8
Fig (I.5)	Coupe métallographique Montrant une corrosion sélective d'un laiton	9
Fig (I.6)	Corrosion-érosion dans une zone turbulente	10
Fig (I.7)	Etapes de développement du phénomène de corrosion-érosion	10
Fig (II.1)	Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	23
Fig (II.2)	Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux	26
Fig (III.1)	Montage d'hydro-distillation	39
Fig (III.2)	Extraction par expression à froid	40
Fig (III.3)	Dispositif de l'extraction assistée par micro-ondes	42
Fig (IV.1)	<i>Pituranthos chloranthus</i> dans les régions sahariennes	44
Fig (V.1)	<i>Pituranthos chloranthus</i> (Photo originale)	49
Fig (V.2)	Montage d'hydro-distillation	50
Fig (V.3)	versage de l'extrait obtenu dans une ampoule à décanter	50

Fig (V.4)	Extraction liquide-liquide	51
Fig (V.5)	A -Huile essentielle de P.ch B -Hydrolat de P.ch	51
Fig (V.6)	pH mètre (Adwa)	52
Fig (V.7)	Conductivi-mètre (Adwa)	52
Fig (V.8)	Forme des échantillons étudiés	54
Fig (V.9)	Echantillons de l'acier X70 préparés	54

Fig (V.10)	Polisseuse mécanique	55
Fig (V.11)	préparation de la solution corrosive	55
Fig (V.12)	Solution corrosif préparée	56
Fig (V.13)	séchage avec l'acétone	57
Fig (V.14)	balance de précision 0,0001g	57
Fig (V.15)	pied à coulisse	58
Fig (V.16)	Immersion de l'échantillon	58
Fig (V.17)	Echantillon après l'immersion	59
Fig (V.18)	Dispositif expérimentale de la méthode gravimétrique	59
Fig (VI.1)	Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier X70 en fonction de la concentration de l'hydrolat de P.ch	63
Fig (VI.2)	Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier X70 en fonction de la concentration de l'hydrolat de P.ch Solution HCl 1M	65
Fig (VI.3)	Evolution de la vitesse et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X70 en fonction de la concentration de l'hydrolat de P.ch Solution HCl 1M	66

Liste des tableaux

Tableaux	Nom du tableau	Page
Tab (I.1)	Facteurs principaux de la corrosion	5
Tab (V.1)	Composition chimique de l'acier grade API X70	53
Tab (VI.1)	Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'hydrolat à différentes concentration .solution HCl 1M	63
Tab (VI.2)	l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier X70 à différentes concentration de l'hydrolat dans HCl 1M	64
Tab (VI.3)	Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier X70 dans HCl 1M, sans et avec différentes concentrations d'hydrolat de P.ch	65



*Introduction
Générale*

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu, qui entraîne chaque année des pertes en matériels considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination,...etc) [1].

Par définition, 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 [2], 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 à l'acide et aussi dans les procédés pétrochimiques [3-4], 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.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [5].

Dans les nouvelles structures et technologies, des huiles et des extraits de certaines plantes sont utilisés comme source des inhibiteurs pour empêcher ou retarder la corrosion des métaux. Ces types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques, ils sont biodégradables et renouvelables. Plusieurs recherches montrent que l'utilisation des huiles et des extraits des plantes pour la protection des métaux permet

d'atteindre des taux d'efficacités élevées, sachant que ces produits sont considérés de plus en plus comme source d'inhibiteurs verts [6].

L'utilisation d'extraits de plantes, comme d'inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on compare au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tanins...) « écologiques », aisément disponibles et renouvelables. On cite : la caféine [7], l'extrait de l'*Artemisia pallens* [8], le polysaccharide [9], l'extrait de el henna et ses constituants [10].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'obtention d'une solution inhibitrice de la plante « *Pituranthos chloranthus* » et à l'étude de son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier dans le milieu acide HCl à 1M ; l'action inhibitrice est évaluée par la méthode gravimétrique.

Ce travail est divisé en six chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la bibliographie sur la corrosion, les facteurs influençant la corrosion, les modes et ses différentes formes.

Le deuxième chapitre étudie la protection contre la corrosion (les inhibiteurs, propriétés et classement ...etc), aussi décrit les méthodes d'étude permettant de suivre le phénomène de corrosion, méthode gravimétrique et électrochimique.

Le troisième chapitre comprend un aperçu sur l'extraction, leurs types et ses différentes principales méthodes.

Le quatrième chapitre donne une présentation sur la plante étudiée.

Le cinquième chapitre présente les matériaux, les conditions et les techniques mises en œuvre dans cette étude.

Le sixième chapitre présente les résultats et les interprétations.

En fin une conclusion générale.

Références Bibliographiques

- [1] C. CASENAE, Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen des systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromatés. Thèse doctorat. ENS de chimie Toulouse, 2004
- [2] M. H. Hussin, M. J. Kassim, *Materials Chemistry and Physics*, 125 (2011) 461-468.
- [3] O. K. Abiola, A.O. James, *Corrosion Science*, 52 (2010) 661–664.
- [4] M. H. Hussin, M. J. Kassim, N.N Razali, N.H. Dahon, D. Nasshorudin, *Arabian Journal of Chemistry*, (2011) doi:10.1016/j.arabjc.2011.07.002.
- [5] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.
- [6] N. BOUMEDIENE, F. BOUZID, Évaluation de pouvoir inhibiteur de l'huile de l'armoise arborescente (Absinthe) vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone en milieu chlorhydrique. Mémoire master : Chimie inorganique et environnement. SAÏDA: Université Dr MOULAY TAHAR De SAÏDA, (2016). p : 5
- [7] Fernando Sílvio de Souza, Cristiano Giacomelli, Reinaldo Simões Gonçalves, Almir Spinelli, Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper, *Materials Science and Engineering C* 322436–2444, (2012).
- [8] Subhadra Garai, Saraswati Garai, Parasuraman Jaisankar, J.K. Singh, Adirajan Elango, A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution, *Corrosion Science* 60, 193–204, (2012).
- [9] Sitashree Banerjee, Varsha Srivastava, M.M. Singh, Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, *Corrosion Science* 59, 35–41, (2012).
- [10] A. Ostovari, S.M. Hoseinie, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, a-D-Glucose and Tannic acid), *Corrosion Science* 51, 1935–1949, 200



Chapitre I
Généralités
Sur La
Corrosion

I-1 Introduction :

La corrosion est l'une des grands problèmes majeurs dans cette époque, elle touche tous les secteurs surtout l'industrie pétrolière, ce chapitre présente quelques notions principales sur le phénomène de corrosion.

I-2 Généralités sur la corrosion des métaux :**I-2-1 Définition de la corrosion :**

La corrosion est définie 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. De ce fait, 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 [1].

I-2-2 Facteurs de corrosion :

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

Tableau I.1 : Facteurs principaux de la corrosion [2].

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif -Teneur en oxygène -PH du milieu -Température -Pression	-Composition de l'alliage -Procédés d'élaboration -Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique	-Etat de surface -Forme des pièces -Emploi d'inhibiteur -Procédés d'assemblage	-Vieillessement -Tensions mécaniques -Modification des revêtements protecteurs

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif est susceptible d'être activée par deux paramètres : la température et le pH, qui ont une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production) [2].

- **Effet de La température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [3].

- **Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [4].

- **Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réaction en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [5].

- **Salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [6].

I-2-3 Différents formes de corrosion :

Les mécanismes mis en jeu dans le processus de corrosion sont très divers, ce qui conduit aux différents types et formes de corrosion. En général, ces formes se répartissent en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée (figure I.1) [7].

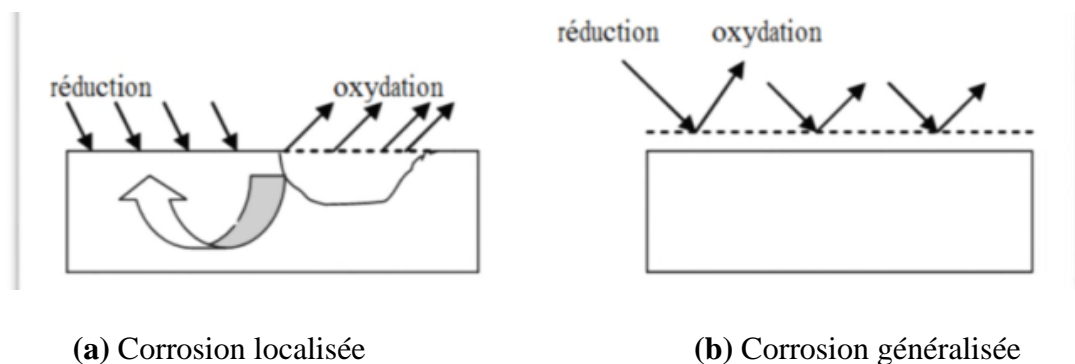


Figure I.1 : Formes de corrosion

I-2-3-1 Corrosion généralisée ou uniforme :

C'est le phénomène de corrosion le plus simple. Il survient dans le cas d'un environnement homogène et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène [8]. Elle se manifeste avec la même vitesse en tout point du métal [9].

I-2-3-2 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 la température) [10].

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 [11] :

A- Corrosion par crevasse :

La corrosion par crevasse ou corrosion caverneuse est due, au moins au départ, à la formation d'une cellule d'aération différentielle. Elle se caractérise par une attaque intense, qui varie depuis la corrosion presque uniforme à l'attaque par piqûres (figure I.2) [12,13].



Figure I.2 : Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint

B-Corrosion intergranulaire :

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau (figure I.3). 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 [14,15].

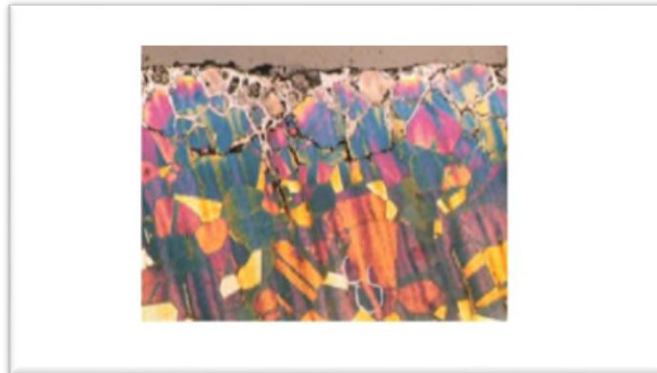


Figure I.3 : Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl [14]

C-Corrosion galvanique :

La présence de deux matériaux métalliques au contact d'un même électrolyte a pour effet de déséquilibrer les potentiels propres de chaque élément dans cet électrolyte (figure I.4), c'est le principe même du couplage galvanique que l'on retrouve dans les nombreuses applications industrielles (accouplements acier-laiton, assemblage soudés de différentes natures...) [16].

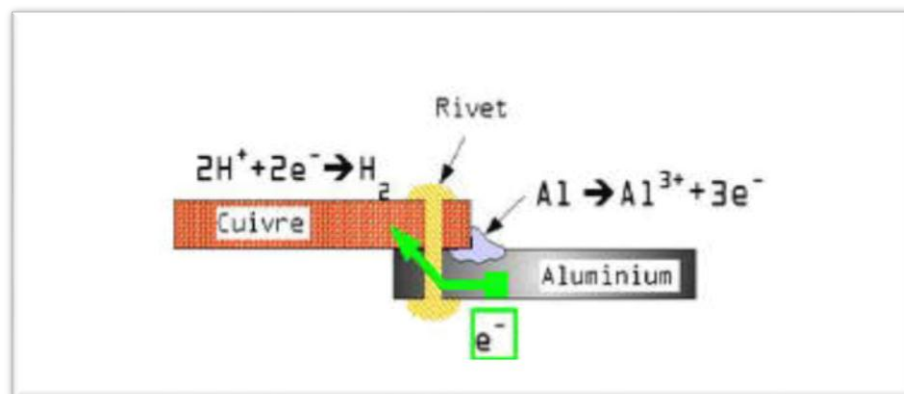


Figure I.4 : Exemple de corrosion galvanique [17]

D-Corrosion par piqûres :

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste intacte [18].

E- Corrosion sélective :

Dans les structures multiphasées, ce même type de corrosion galvanique, peut dissoudre sélectivement l'une des phases. La corrosion feuilletant est une forme de corrosion sélective qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction du laminage ou du filage (figure I.5) [12,13].

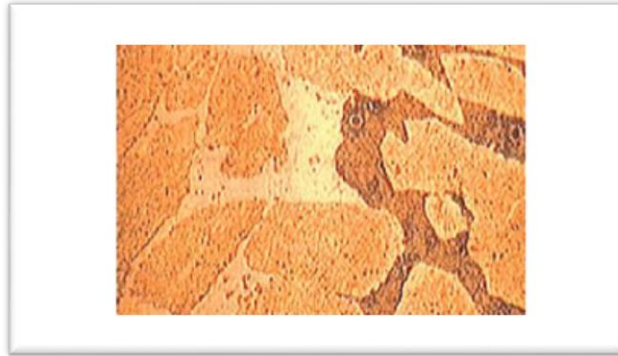


Figure I.5 : Coupe métallographique montrant une corrosion sélective d'un laiton

G- Corrosion sous contrainte :

C'est le résultat de l'action simultanée d'un milieu corrosif et d'une contrainte mécanique. Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ce sont les contraintes de tension, qui sont dangereuses ; les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice. Les pertes en poids sont généralement très faibles et sans commune mesure avec l'ampleur des dégâts [12, 13].

H-Corrosion-érosion :

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière (figure I.6).



Figure I.6 : Corrosion-érosion dans une zone turbulente [19]

Elle est souvent favorisée par l'écoulement fort d'un fluide [20,21] et se développe progressivement selon trois étapes, comme il est représenté sur la figure (I.7).

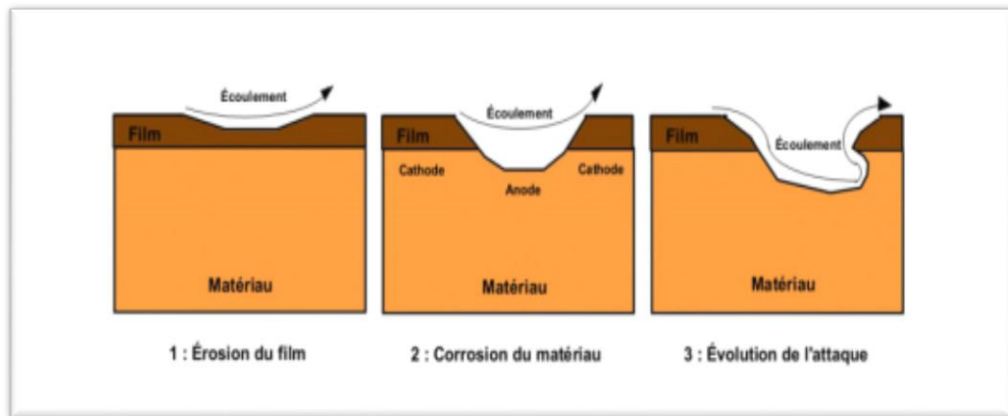


Figure I.7 : Etapes de développement du phénomène de corrosion-érosion [21]

I-Corrosion filiforme :

Ce type est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur semi perméable à l'eau et à l'oxygène (peinture, vernis...). L'attaque se manifeste par des filaments, émis dans tous les sens à partir d'un défaut. L'eau et l'oxygène sont les principales causes à l'origine de cette dégradation [22].

I-2-4 Modes de corrosion :

Le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus :

I-2-4-1 Corrosion chimique :

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse ou une phase liquide [23] ; dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur. Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut cependant citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium, ... etc.

I-2-4-2 Corrosion électrochimique :

C'est le mode le plus fréquent. Elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [24].

➤ **Mécanisme de la corrosion électrochimique :**

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation du métal à l'anode, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution à la cathode, conduit à l'obtention d'un potentiel «mixte» de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) où le métal est actif. La totalité de la surface du métal prend cette valeur de potentiel et est le siège d'une corrosion décrite par la réaction (I.1) :



Où Red désigne l'espèce réduite et Ox^{n+} l'oxydant associé.

La corrosion ne peut avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur, correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion. En corrosion humide, les moteurs essentiels sont l'eau, les protons (milieu désaéré, la concentration en O_2 dissous étant considérée négligeable devant celle en ions H^+) et l'oxygène dissous (milieu aéré, le courant de réduction de O_2 dissous supérieur à celui des ions H^+). Ainsi, dans ces différents milieux, les réactions ayant lieu [25] :

Réaction d'oxydation d'un métal M en ses ions M^{n+}



Réaction de réduction de l'agent oxydant, moteur de corrosion :

- En milieu acide et désaéré :



- En milieu acide et aéré :



- En milieu neutre ou basique et désaéré :



- En milieu neutre ou basique et aéré :



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



I-2-4-3 Corrosion biologique :

Elle résulte de l'action des bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO₂ et SO₂, sur le matériau métallique. Les canalisations enterrées sont sujettes à ce type de corrosion [23].

I-2-5 Méthodes d'évaluation de la corrosion :

I-2-5-1 Méthodes gravimétriques :

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive, maintenue à une température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (I.8)$$

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

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

$$P \% = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (I.9)$$

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

I-2-5-2 Méthodes électrochimiques :

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

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires [26].

I-2-6 Moyens de lutte contre la corrosion :

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis, tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques. En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion) [27].

I-2-6-1 Protection cathodique :

On peut utiliser la protection par anode sacrificielle ou la protection par courant imposé ou potentiel imposé. Dans le premier cas, on fait un couplage de fer avec un métal qui, prend un potentiel inférieur à celui du fer, et va jouer le rôle d'électrode sacrificielle. Dans le mode de protection par courant imposé, on fait passer un courant dans une pile constituée par le métal à protéger, placé à la cathode, et une anode inerte. L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à protéger à un potentiel où la réaction élémentaire anodique n'a pas lieu.

I-2-6-2 Protection anodique :

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{\text{passif}} < E_{\text{corr}} < E_{\text{transpassif}}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif, qui est normalement très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite donc que peu de courant. En revanche, pour atteindre l'état passif, il faut appliquer initialement une densité de courant nettement plus élevée car, elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [28,29].

I-2-6-3 Protection par revêtements :

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Le revêtement peut être organique, ce dernier forme une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ou bien inorganique (revêtement organique),⁵ qui est le plus couramment employé pour protéger l'acier notamment contre la corrosion atmosphérique, les revêtements métalliques outre leur effet anticorrosion, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [30,31].

Emploi d'alliage passivable

Cette méthode consiste à choisir un alliage, qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables, contenant du chrome et de l'aluminium [32].

I-2-7 Notions sur les aciers :**I-2-7-1 Introduction :**

L'utilisation de l'acier dans la construction remonte à la fin du XIX^e siècle, bien que les métaux ferreux soient connus depuis environ quarante siècles. Auparavant, on employait la fonte qui peut se mouler facilement, mais se révèle cassante et impossible à la forger. Il faut donc l'assembler à l'aide de boulons, de vis ou de clavettes. On est progressivement passé, à

partir des années 1840, de l'usage de la fonte à celui du fer puddlé, la fonte étant affinée industriellement pour obtenir du fer pur, plus souple et plus facile à laminier, à percer et à forger. Le principe des rivets posés à chaud a permis de disposer d'un mode d'assemblage universel et facile à mettre en œuvre [33].

X70 : grade de l'acier au carbone manganèse, utilisé pour le transport des hydrocarbures sous une pression de service de 70 bars.

I-2-7-2 Définition :

L'acier est un matériau dont le fer est l'élément prédominant, sa teneur en carbone est généralement inférieure à 2 % et il contient d'autres éléments ; un nombre limité d'aciers au Chrome peut avoir une teneur en carbone supérieure à 2 %, mais cette valeur de 2 % est la teneur limite courante qui sépare l'acier de la fonte [34].

I-2-7-3 Transformations de phase dans les aciers :

Dans les aciers, le type de refroidissement de l'austénite est très important puisqu'il conditionne la microstructure obtenue après transformation. Un refroidissement lent de l'austénite jusqu'à température ambiante conduit à une microstructure ferrito-perlitique d'équilibre.

Cette transformation se fait par l'intermédiaire d'une réaction eutectoïde, qui a lieu à une température spécifique (qui dépend de la composition de l'alliage considéré), elle est considérée comme une transformation diffusive qui découle de la forte différence de solubilité du carbone entre le fer γ et le fer α .

En revanche, le refroidissement rapide d'une solution solide d'austénite conduit à des microstructures métastables martensitiques. En effet, lors d'une trempe, le carbone en solution solide dans l'austénite peut ne pas avoir le temps de diffuser, ce qui donne naissance à un constituant ferritique sursaturé en carbone : la martensite. Sa structure cristalline est quadratique centrée, le rapport c/a de la maille étant fonction de la teneur en carbone.

La transformation martensitique est dite displacive, et induit un changement de volume qui conduit à l'apparition de contraintes internes autour des zones transformées [35].

I-2-7-4 Fabrication de l'acier :

L'acier s'élabore actuellement de deux manières :

- Dans un haut fourneau, à partir du minerai de fer et de coke avec réduction du carbone dans un convertisseur.
- Dans un four électrique, à partir d'acier de récupération. On parle d'acier de recyclage ou d'acier électrique [36].

I-3 Conclusion :

La corrosion est un phénomène très dangereux, qui se fait par des attaques des ions agressives tel que les chlorures, les carbonates ou bien l'oxygène, cette corrosion peut prendre deux types de forme différente, soit elle est uniforme qui est généralement faite à cause de la carbonatation ou bien localisée à cause de l'oxygène.

Puisque ce phénomène a créé des pertes économiques importantes alors tous les chercheurs ont pensé à des solutions pour l'éviter dès la phase de conception comme (la protection par revêtement, la protection électrochimique ou bien la protection par inhibition). En raison de coût et la facilité à la mise en œuvre, nous avons choisi a étudié la protection par inhibition (inhibiteurs organiques et inhibiteurs verts). Ces inhibiteurs peuvent retarder la corrosion par plusieurs méthodes, soit par adsorption (physique ou chimique), par précipitation de films protecteurs de sel, par polymérisation ou bien par passivation.

Références Bibliographiques

- [1] B. Normad, B. Balland ; prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique ; presses polytechniques. (2004).p : 2.
- [2] F. khoukhi, Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz). Boumerdes : Université M'hamed Bougara - Boumerdes, Thèse de Doctorat, (2008) p : 1.
- [3] S. PAYAN, Thèse Doctorat, «Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module », Université de Bordeaux (2001)
- [4] E. S. Ivanov, Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media, Metallurgy, Moscow (1986).
- [5] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, Corros. Sci., 45, 33 (2003).
- [6] D.D.N. Singh, R. S. chadhary, B. Prakash, C.V.Agrawal, Br. Corros. J., 14, 235 (1979).
- [7] C. Ben Mouhoub, « Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de Polypyrrole et de nanoparticules d'Oxyde de Cérium (PPy/CeO₂) Application à la protection du Fer contre la corrosion », thèse de doctorat ; université de Tizi-Ouzou,(2015)
- [8] A. Ciamant, Document sur la corrosion, Mars (2003).
- [9] H.P. Hack, D. Taylor, Metals Handbook, Corrosion, A.S.M., Metals Park, Ohio, 13 (1990) 234-238.
- [10] J.J. Lamoureux, « Précis de corrosion », édition Beau chemin, canada (1994).
- [11] H. Elbakouri. Mémoire de DES ; « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique», Université Mohammed 1 Oujda (Maroc) (2000).
- [12] A. Aliouali, « étude du comportement de la corrosion de l'aluminium dans différents milieux », université de batna2, (2017).

- [13] R .Mehibel « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux type d'alliages d'aluminium ». Mémoire de magistère université de Skikda (2008).
- [14] A. Col, M. Colombié, Matériaux Métalliques, « Phénomènes de Corrosion, 4 I^{ème} partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse ». Dunod, (2010).
- [15] C. Defontaine, « Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré », Journée thématique (2011).
- [16] I. KIR, Étude de l'influence du traitement thermique sur la dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu aqueux, MEMOIRE DE MASTER, UNIVERSITE D'EL OUED, (2014), p : 4.
- [17] L. HAMADI, Étude comparative de la corrosion localisée d'un acier ordinaire et d'un acier inoxydable, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE HADJ LAKHDAR-BATNA, 13/02/2014, p : 4.
- [18] M.J. Pryor, D.J. Astley, R.A. Jaman, G.T. Burnstein, Corrosion, 3rd ed, Oxford, 1 (1995) 212-243.
- [19] S. Kherraf, Mémoire de magister ; « Comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Université de Skikda (2008).
- [20] H. Elbakouri. Mémoire de DES ; « 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) (2000).
- [21] A. Col, M. Colombié, Matériaux Métalliques, « Phénomènes de Corrosion, 4 I^{ème} partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse ». Dunod, (2010).
- [22] C. Ben Mouhoub, « Elaboration électrochimique de matériaux composites à base de films de Polypyrrole et de nanoparticules d'Oxyde de Cérium (PPy/CeO₂) Application à la protection du Fer contre la corrosion », thèse de doctorat ; université de Tizi-Ouzou,(2015)
- [23] Robert Perin, Jean Pierre CCHARFF, « Chimie Industrielle », 2^{ème} édition, (1999) 240.

- [24] B. Sutter, Les conférences du CETIM corrosion et anticorrosion, (1998).
- [25] B. Messaoudi «Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques», Thèse de docteur d'état, Université de Sétif, Algérie (2003).
- [26] B. Ouici Houari, Synthèse de quelques composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl, mémoire Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid.TLEMCEM faculté des sciences, Département de chimie, (2015). p : 23, 24.
- [27] F. Bentiss «Hétérocycles Pentaatomiques : Synthèses Organiques, Etudes des Propriétés Inhibitrices de la corrosion et des propriétés Complexantes» Habilitation A Diriger Des Recherches, Université des Science et Technologies de Lille (2006).
- [28] B. Agius, L.Bosio et A.Hugo-Le-Goff «Interaction photo-surface» et «Surfaces interfaces et films minces» éd. DUNOD, Paris (1990) p : 398-410.
- [29] P. BOMMERSBACH «Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques» thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005).
- [30] T. Nguyen Le Hien «Elaboration de film de polypyrole par électropolymerisation sur un substrat fer et caractérisation de leurs propriétés de protection contre la corrosion» thèse de doctorat : Spécialité Electrochimie, Université Paris VI (2002).
- [31] Millazo «Electrochimie T2» éd. DUNOD, Paris (1989).
- [32] M. Lebrini «Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide» thèse de doctorat, Université des Sciences et ; Technologies de Lille (2005).
- [33] Marc Landowski .Bertrand Lemoine Collection Mémentos acier Concevoir et construire en acier.
- [34] Guy MURRY «Aciers Généralités,» Technique de l'ingénieur, traité Métallurgie

- [35] D. Acevedo Reyes, thèse doctorat évolution de d'état de précipitation à la course de L'austénitisation D'aciers micro alliés au vanadium et au niobium, thèse doctorat, INSA de Lyon, (2007)
- [36] J-P. BAILON, J-M. DORLOT, Des Matériaux. Livre + CD Rom 3^{ème} éd, Montréal : Presses Internationales Polytechniques, (2000)



Chapitre II
Inhibiteurs
De
Corrosion

II-1 Introduction :

L'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleurs techniques récentes qui lutte contre la corrosion des matériaux, ce chapitre présente un rappel théorique sur les inhibiteurs de corrosion.

II-2 Inhibiteurs de corrosion :**II-2-1 Historique :**

Tout comme pour d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [1], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole ...etc. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarantes dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [2].

II-2-2 Définition :

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

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur de corrosion est une substance chimique, ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour avoir une bonne 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 [3].

II-2-3 Propriétés :

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également n'influe pas la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage...etc [4].

II-2-4 Classification des inhibiteurs de corrosion :

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [3, 5, 6, 7].

II-2-4-1 Composition chimique :

A- Inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont les radicaux aminés (-NH₂), mer capto (-SH), hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH).

Les inhibiteurs organiques les plus utilisés sont des sous-produits de l'industrie pétrolière qui sont moins onéreux [8].

Mode d'action

Ces inhibiteurs sont à la fois cathodiques et anodiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent agir sur les deux demi-réactions de la corrosion, d'où l'appellation d'inhibiteurs mixtes.

Leur action est souvent le résultat d'une adsorption à la surface du métal et de la formation d'un film [8].

A- Inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu alcalins et presque jamais en milieu acide. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementaire car ils créent des problèmes pour l'environnement [9].

II-2-4-2 Mécanismes d'action électrochimique :

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles [10] :

- Les inhibiteurs anodiques,
- Les inhibiteurs cathodiques,
- Les inhibiteurs mixtes.

A-Inhibiteurs anodiques : (figure II.1.b)

Les inhibiteurs anodiques causent un déplacement de potentiel de corrosion dans le domaine cathodique (vers le sens positif) en réduisant la surface anodique.

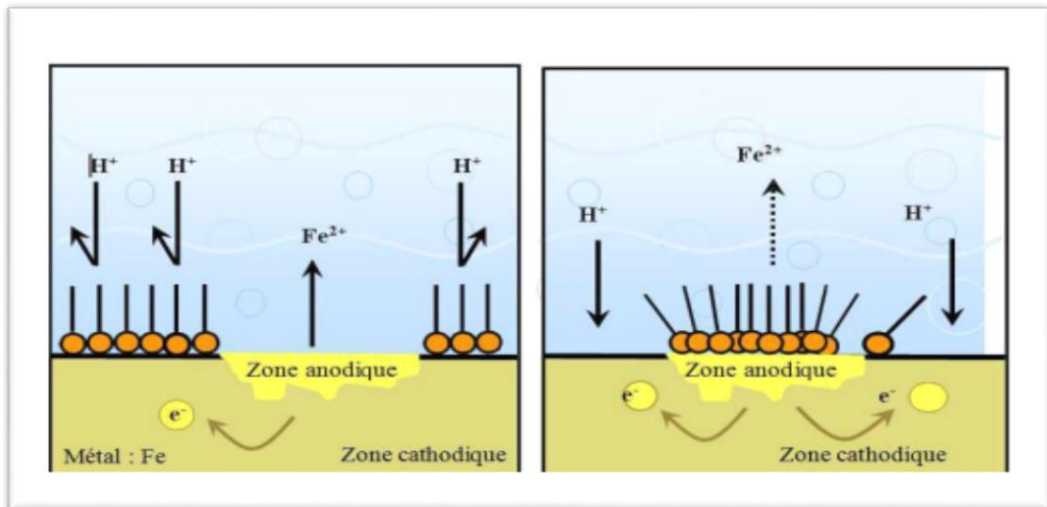
Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable : si la teneur en inhibiteur est abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi

une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion profonde « par piqûre ».

B-Inhibiteurs cathodiques : (figure II.1.a)

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

Un inhibiteur cathodique au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.



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

Figure II.1 : Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

C- Inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant un peu le potentiel de corrosion. Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques [5].

II-2-4-3 Mécanismes d'inhibition :

A-Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

La corrosion peut être ralentie suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se

fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur, cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées.

Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons : liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption : la physisorption et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité des molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

Les forces de dispersion (Van der waals, London) toujours présentes, les forces polaires, résultant de la présence du champ électrique, les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle ou amine.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P (tous ces atomes se distinguent des autres par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées et présente souvent un mécanisme irréversible [11].

Le degré d'inhibition dépend de l'équilibre entre les espèces dissoutes et celles adsorbées. Un tel équilibre est exprimé par une des isothermes d'adsorption.

B- Formation des films superficiels par précipitation :

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel, constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [3, 5, 7].

II-2-4-4 Classification selon le domaine d'application :

Les inhibiteurs de corrosion sont enfin souvent classés selon leur domaine d'application [12]. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie

pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement. En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques, qui peuvent provoquer une corrosion. Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide ; intéresserons-nous alors plus en détails au mode d'action des inhibiteurs dans ce milieu.

II-3 Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide :

Comme dit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution [13].

II-3-1 Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide :

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté, dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques [13].

II-3-2 Mécanismes d'action :

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (figure II.2). D'après Bockris [14], l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante :



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée.

Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

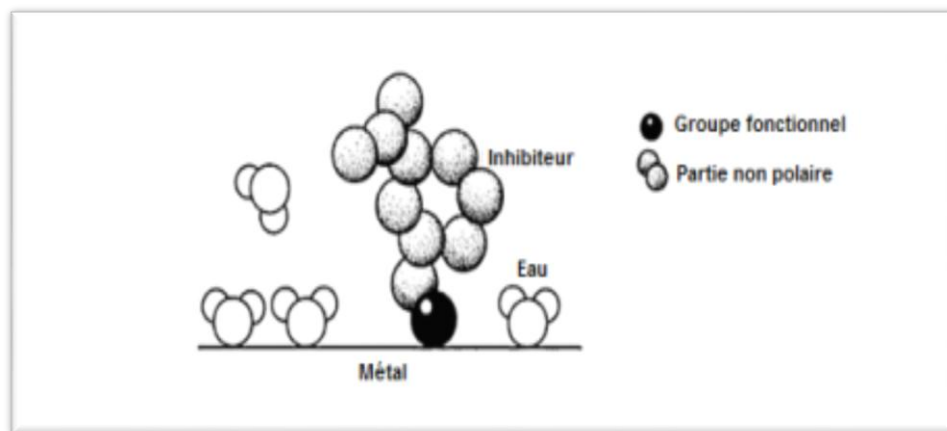


Figure II.2 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par :

-L'étude des isothermes d'adsorption ;

-L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons. La connaissance des facteurs qui influencent

le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

II-4 Inhibition de la corrosion par des substances naturelles :

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques, ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques ou cancérigènes et nuisibles à l'environnement même si leur efficacité inhibitrice est bonne. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

L'intérêt de ce domaine de recherche est principalement au fait que les produits naturels sont biodégradables, écologiques, peu onéreux et présentent une disponibilité abondante. Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits ou sous forme d'huiles essentielles solubles dans le milieu corrosif.

En effet, l'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de chélidoine (*chelidoniummajus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage H_2SO_4 . En 1964, les tanins et leurs dérivées sont utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques [15]. En 1972, Marangoni et Stephanelli [16] rapportent sur l'utilisation des extraits de colle, de la gélatine et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les bains acides. Aussi, les extraits de lawsonia, de miel, d'opuntia, de ficus et d'hiles de jojoba ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion sur l'aluminium, le zinc et l'acier en milieu acide et alcalin [17, 18].

Saleh et al ont étudié les extraits issus des écorces de grenade et les racines de la betterave [19] comme inhibiteur de corrosion pour l'acier en milieu acide. Cabrera et coll. ont constaté que la mélasse traitée dans une solution alcaline inhibe la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique (HCl) utilisé dans les nettoyeurs acides [20]. Srivatsava et Sanyal ont étudié l'efficacité de la caféine [21] et de la nicotine [22] dans l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu neutre.

L'inhibition de la corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique par six différentes herbes (coriandre, le thym, d'hibiscus, l'anis, le cumin noir et le cresson de fontaine) a été étudiée par Khamis et al [23] en utilisant des techniques électrochimiques. La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée avec succès pour évaluer la performance de ces composés. Les courbes de polarisation indiquent que les composés étudiés sont des inhibiteurs de type mixtes. Le thym, qui contient le thymol antiseptique, offre une excellente protection pour la surface d'acier.

L'effet du miel naturel sur la corrosion du cuivre en milieu aqueux a été étudié par El-Etre et coll. [24], en utilisant des mesures de perte de poids et la polarisation cathodique. Ils ont constaté que le miel naturel a une très bonne performance vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion du cuivre. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption obtenues montrent que l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Des études similaires ont été aussi menées sur l'acier au carbone [25].

Les extraits éthanoliques des feuilles de ricin (*Ricinus communis*) ont été testés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier en milieu neutre par Sathiyathan et coll [26]. En utilisant plusieurs techniques telles que la perte de poids, les courbes de polarisation et les impédances électrochimiques. Il a été constaté à partir de mesures de perte de poids que l'efficacité inhibitrice a été d'environ 84% à une concentration de 300 ppm. Les courbes de polarisation montrent qu'il s'agit d'un inhibiteur de type anodique.

Kliskic et al ont étudié l'inhibition des extraits aqueux des feuilles de romarin sur la corrosion d'un alliage aluminium-magnésium en milieu NaCl 3% à 25 °C [27]. Des expériences ont été menées sur une large gamme de concentrations. Les résultats obtenus montrent qu'il s'adsorbe selon l'isotherme de Freundlich. Les courbes de Tafel montrent qu'il agit comme un inhibiteur de type cathodique.

L'effet de l'extrait de feuilles d'Aloevera sur la corrosion du zinc dans la solution de HCl à 2M a été étudié par OlusegunK. et al [28], en utilisant la perte de poids. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait, mais diminue avec l'augmentation de la température. L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du zinc était conforme à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'inhibition de la corrosion du zinc par l'extrait d'acétone de peau d'oignon rouge dans l'acide chlorhydrique a été étudiée par A. O. James et O. Akaranta [29] ont utilisé une méthode de perte de poids. Les résultats de l'étude révèlent que les différentes concentrations de l'extrait inhibent la corrosion du zinc. L'extrait d'acétone de peau d'oignon rouge pourrait servir d'inhibiteur efficace et non toxique de la corrosion du zinc dans la solution d'acide chlorhydrique.

Odiongenyi et al [30] ont étudiés l'effet de l'extrait d'éthanol au miel sur l'inhibition de la corrosion du zinc en milieu HCl, par la méthode de gravimétrie. Les résultats obtenus indiquent que l'attelage de miel montre une efficacité d'inhibition minimale et maximale de 30,57 et 72,01% à 333 et 303 K, respectivement. Généralement, l'efficacité d'inhibition de l'extrait augmente avec l'augmentation de la concentration, mais diminue avec l'augmentation de la température.

Une étude de l'efficacité inhibitrice obtenue par l'extrait du *Nypa Fruticans Wurmb*, et celle obtenu par le 1,5 Diphenylcarbazon (DPC), sur la corrosion du zinc en milieu acide chlorhydrique a été réalisée par Orubite-Okorosaye et al, en utilisant la méthode gravimétrique [31]. Les auteurs ont trouvé que les produits testés agissent par physisorption, et obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, et que l'efficacité d'inhibition optimale pour le zinc en présence de l'extrait de *Nypa Fruticans Wurmb* était de 36,43% et 40,70% avec DPC.

L'étude de l'effet inhibiteur de ces extraits de plantes a pris un axe de recherche plus important. L'avantage de ces composés est qu'ils sont faciles à utiliser, peu onéreux et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement.

Beaucoup de travaux se sont focalisés sur l'extraction, notamment, des huiles essentielles qui sont obtenues à partir d'une matière première végétale. Ces huiles sont constituées exclusivement des molécules terpéniques odorantes volatiles, contenues dans les organes producteurs des plantes et arbres aromatiques. C'est dans ce contexte que nous nous intéressons à l'extrait brut de la plante d'ortie qui est testé en tant qu'inhibiteur de corrosion de zinc dans le milieu d'acide chlorhydrique.

II-5 Conclusion :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition sont en fonction du milieu d'étude.

En particulier, pour la protection du cuivre et de ses alliages, les inhibiteurs à base de groupements aminés ou soufrés présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés.

Références Bibliographiques

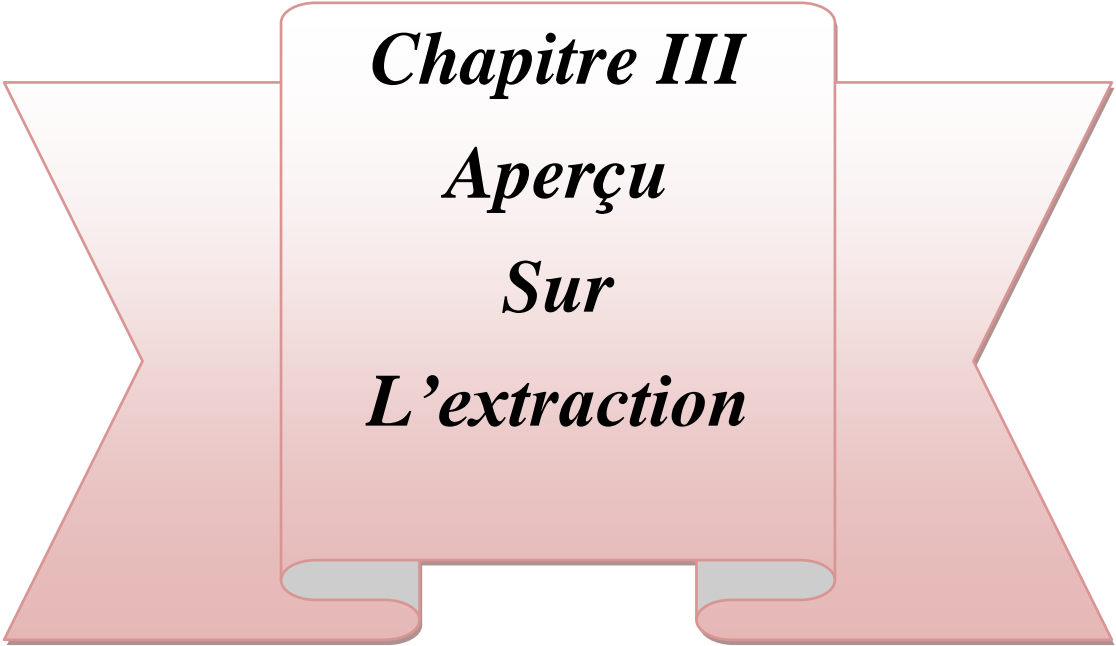
- [1] H.E.Waldrip, Corrosion 4 (1948) 61.
- [2] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In: Et By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : Nations Association of Corrosion Engainer, (1973) 28.
- [3] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. Mécanique et ingénierie des Matériaux. Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, (2002) 245.
- [4] NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, (1965) 79.
- [5] D.Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [6] G. Trabanelli, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York (1970).
- [7] S. Bradford, Corrosion and Protection, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [8] O.M.Vololonirina, Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé, Thèse de doctorat, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, Toulouse, (2011).
- [9] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Lyon(2011)
- [10] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors, C.C. Nahan, Ed., NACE, Houston (1973) 28-41.
- [11] Pascale Bommersbach, thèse de doctorat "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques", Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2005).
- [12] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [13] I.BOUKRIOUA, N, BENSLIM. Effet inhibiteur des extraits de coloquinte sur

la corrosion d'Aciers C38 en milieu acide chlorhydrique (HCl) 0.5M. DJELFA :

Université Ziane Achour-DJELFA Mémoire Master, (2014). p : 44

- [14] J.O' M. Bockris, D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc. 111 (1965) 736.
- [15] P. B. Raja, M. G. Sethuraman, Mater. Lett. , 62 (2008) 113.
- [16] C. Marangoni, P. Stephanelli, J. Chem. Soc, 25 (1972) 116.
- [17] A. Y. El-Etre, M. Abdallah, Z. E. El-Tantawy, Corros. Sci., 47 (2005) 385
- [18] A.Y. El-Etre, Corros. Sci., 45 (2003) 2485.
- [19] R. M. Saleh, A. A. El-Hosaray, citée dans « Proceedings of the 13th Seminar on Electrochem » CECRI, Karaikudi (1972).
- [20] G. Cabrera, E. Ramos, J. Perez, J. Santhomas, Cuba Azucar (Patent), Abstract (13-20), April-June (1977).
- [21] B. C. Srivatsava, B. Sanyal. , Defence Research Laboratory, Kanpur, India, 1(1973) 2.
- [22] K. Srivatsava, B. Sanyal. , Defence Research Laboratory, Kanpur, India, 8 (1973)28.
- [23] E. Kamis, N. Al-Andis .Mat. Wiss. U. Werkstofftech, 33 (2002) 550.
- [24] A. Y. El-Etre .Corros. Sci. 42 (1998) 731.
- [25] A. Y. El-Etre, M. Abdllah. Corros. Sci. 42 (2000) 731.
- [26] R. Ananda Louise Sathiyathan, S.Maruthamuthu, M. Selvanayagam, S.Mohanan, N. Palaniswamy, Ind. J. Chem. Tech. 12 (2005) 356.
- [27] M. Kliskic, J. Radošević, S. Gudic, V. Katalinic., Journal of Applied Electrochemistry, 30 (2000) 823.
- [28] Olusegun K. Abiola. A.O.James, Corros.Sci, 52 (2010) 661.
- [29] James A. O., Akaranta O., Res.J.Chem. Sci, 1 (2011) 31.
- [30] A. O. Odiongenyi, I. S. Enengedi, Ito Ibok, E. J. Ukpong, Int. J. Chem. Mater. Environ. Re, 2 (2015)16.

- [31] K. Orubite- Okorosaye, N. C. Oforka., Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 8 (2004) 57.



Chapitre III
Aperçu
Sur
L'extraction

III-1 Introduction :

L'extraction est un procédé de séparation en génie chimique et en chimie, qui consiste à extraire une espèce chimique d'un mélange solide ou liquide.

Dans ce chapitre, on essaye de présenter cette technique de séparation, ses types et leurs principales méthodes.

III-2 Bref historique sur l'extraction :

Si la bibliographie résultant du mot clef «extraction» révèle un très grand nombre de travaux, aucun d'entre eux ne concerne directement notre approche de l'extraction de la matière végétale, et très peu d'entre eux concernent plus particulièrement le domaine des réactions de synthèse. En effet, l'extraction est présentée, la plupart du temps, comme un procédé de séparation par lequel un matériau peut être traité par différentes méthodes [1,2].

Sur le plan historique, le développement des procédés d'extraction a ses origines dès l'antiquité. Par exemple, les colorants ont toujours joué un rôle très important dans la vie de l'homme. Des fragments de tissus teints à partir de garance, datés de 3500 ans avant JC, ont été découverts dans les ruines de certaines civilisations indiennes [3]. Le bleu maya a été découvert en 1931 sur les peintures murales de Chichen Itza en Yucatan, Mexique [4].

Plus tard, au cours du 18^{ième} siècle, commence l'utilisation de solvants d'origine pétrochimique pour extraire les matières naturelles. En France, a été breveté par E. Deiss en 1855, un procédé pour extraire la graisse à partir d'arêtes, d'os et de bois qui utilise du disulfite de carbone comme solvant. Une année plus tard, le même auteur a développé une méthode pour l'extraction des huiles de graines et il a construit une usine productrice d'huile d'olive à Marseille [5].

En 1870, l'extraction par solvant en batch a été mise en œuvre comme un procédé industriel en Europe, cette innovation industrielle s'est développée dans toute la France et l'Italie. Par ailleurs, le disulfite de carbone, le naphte, le trichloréthylène et l'éthanol sont commercialisés très tôt comme solvants pour l'extraction des huiles de graines.

Aux alentours de 1905–1910, le naphte et le gasoil commencent à être des produits recherchés. Pendant et après la première guerre mondiale, l'Europe a stocké des graisses et

des huiles pour l'usage alimentaire, produire des explosifs ainsi que pour d'autres usages industriels.

Les analyses de Johnson et Lusas en 1983, indiquent qu'avant 1920 une méthode d'extraction continue et à contre-courant du haricot de soja a été mise en œuvre par Bollman et Hildebrandt en Allemagne. A partir des années 1940, l'industrie d'extraction des huiles exige un produit exempt de solvant. Alors, les produits sont portés à ébullition et distillés pour avoir une meilleure pureté.

Likens et Nickerson en 1964, inventent un procédé de distillation - extraction simultané pour l'industrie de la bière. Leurs travaux vont constituer la base d'innombrables recherches afin d'améliorer la qualité des produits et de réduire les temps d'extraction [6].

III-3 Extraction :

L'extraction consiste à éliminer, vers une autre phase, un ou plusieurs espèces chimiques présentes dans un mélange. Cette technique repose sur l'utilisation d'un moyen d'extraction, qui sépare sélectivement le composé à extraire, sur la base de ces propriétés chimiques et/ou physiques. Le moyen d'extraction doit être pas ou peu miscible avec les composants principaux du mélange initial, alors que le composé à extraire doit posséder plus d'affinité avec le moyen d'extraction qu'avec les composants principaux du mélange initial. L'opération d'extraction se déroule en deux étapes [7] :

- Une première étape de transfert du composé à extraire du mélange initial vers le moyen d'extraction,
- Une deuxième étape de séparation du moyen d'extraction du mélange principal.

On distingue plusieurs techniques d'extraction, les plus utilisées sont :

III-3-1 Extraction liquide – liquide :

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique physicochimique de séparation et de concentration des composés ou des éléments chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles, dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant encore appelée solvant. Dans certains cas, elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, tels que [8, 9] :

- La séparation des constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),
- La séparation azéotropique,
- La séparation des composés thermosensibles ou instables (antibiotiques),
- La concentration et la purification des solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

Les inconvénients d'une extraction liquide - liquide sont bien connus tels que la consommation d'énormes quantités de solvants organiques potentiellement toxiques, perte de solvants organiques et extractant (dans la phase aqueuse), la lenteur de la séparation des deux phases par décantation et/ou la formation d'émulsion stable [10].

III-3-2 Extraction solide-liquide :

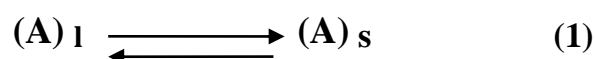
L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer et de dissoudre, soit par immersion, soit par percolation d'un solide piégé dans le solide. C'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase liquide, qui contient un solvant d'extraction [11].

III-4 Extraction liquide – solide :

III-4-1 Introduction :

L'extraction liquide – solide ou l'extraction en phase solide (Solid Phase Extraction, SPE) est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces d'une phase liquide (en générale aqueuse) vers une phase solide. Elle est apparue à la fin des années 1960 et connaît un essor considérable. Aujourd'hui, elle représente une part importante à l'échelle de laboratoire et industriel dans le cadre de développement des technologies de séparation et de purification.

Comme pour l'extraction liquide-liquide, le soluté A se partage entre deux phases, liquide et solide, et l'équilibre suivant s'établit:



$[A]_l$ et $[A]_s$ représentent les concentrations du soluté A dans la phase liquide et solide respectivement.

Le coefficient de distribution (partage) D est défini par la relation (2) suivante [12]:

$$D = [A]_s / [A]_l \quad (2)$$

III-4-2 Principe:

L'extraction liquide-solide est un procédé de transfert de matière (une ou plusieurs espèces) d'une phase liquide vers une phase solide. Son principe repose sur la distribution des composés à extraire entre une phase liquide riche en analyte, et une phase solide (adsorbant, agent chélatant ou résines échangeuses d'ions,...).

Cette distribution est gouvernée par des mécanismes de rétention, basés sur les différences d'interactions moléculaires entre l'analyte, le site actif du support solide et la phase liquide [13]. En effet, un support solide peut être performant pour la rétention d'une espèce donnée dans une matrice donnée. Donc, de nombreux paramètres guident le développement d'une procédure SPE, comme par exemple, si la matrice est modifiée (nature, volume, présence d'autres ions interférents,...), les facteurs de rétention (taux et sélectivité) changent [14]. L'optimisation de chacun de ces paramètres semble nécessaire dans le but de développer une méthode efficace, rapide et fiable.

III-4-3 Mécanismes de l'extraction solide-liquide :

L'extraction solide-liquide est généralement réalisée par contact intime entre le solide et le solvant et séparation mécanique de la solution et du solide. Les mécanismes d'extraction varient selon la nature du produit traité. Schématiquement, l'extraction va se dérouler en quatre grandes phases : la diffusion du solvant dans la matrice solide, le passage du soluté dans le solvant, le lavage du solide par du solvant frais ou pauvre en soluté et la séparation mécanique du solide et de la solution contenant les solutés.

Dans la plupart des végétaux, le transfert du solvant à travers la matrice solide peut être une étape limitante. En effet, la structure des végétaux génère une mauvaise aptitude quant à la diffusion interne des liquides. Le transfert du soluté dans le liquide est l'extraction solide liquide proprement dite. Il est régi par trois processus élémentaires de l'échange de matière à savoir : la dissolution du soluté au sein des particules par le solvant, la diffusion de la solution vers l'extérieur de la particule et le transfert du soluté, contenu dans la solution au contact du solide vers la masse restante du solvant par convection ou diffusion.

Le passage du soluté de la solution au contact du solide vers le reste de solvant peut être considéré comme une simple opération de mélange. La diffusion du liquide vers la surface extérieure du solide est décrite à travers la théorie des films (couche limite). En effet, c'est la résistance opposée par le film mince entourant le ou les particules solides qui détermine la vitesse de diffusion, c'est-à-dire la vitesse de transfert ou vitesse d'extraction. Une relation étroite existe entre la vitesse d'extraction, la couche limite et la structure de la matière. Ainsi pour mieux appréhender ces aspects, nous allons aborder quelques éléments théoriques de l'extraction solide-liquide [15].

III-4-4 Avantages de l'extraction liquide-solide :

Par rapport à l'extraction liquide-liquide, l'extraction liquide-solide présente plusieurs avantages notables [16, 12] :

- La rapidité (pas de longue agitation et la séparation des phases s'effectuent par simple filtration),
- Haute sélectivité par un choix large d'échangeurs d'ions,
- Economique et moins polluante (pas de consommation de solvants organiques),
- Facilité de la régénération de la phase solide (par un lavage adéquat acide ou basique).

III-4-5 Performances de l'extraction solide-liquide :

L'extraction idéale est caractérisée par un débit élevé, un rendement maximum, une sélectivité adaptée à l'objectif visé et une concentration maximale de l'extrait. Cependant certains de ces facteurs peuvent être antagonistes comme par exemple le rendement et la concentration. Un compromis est à définir dans la pratique [17].

III-4-5-1 Productivité

La productivité correspond à la masse d'extrait obtenue par unité de temps. Elle est évidemment liée à la cinétique de l'extraction.

III-4-5-2 Rendement

Le rendement est un paramètre qui tient compte de l'efficacité de l'opération.

Dans le cas de l'extraction solide-liquide, différents types de rendement peuvent être utilisés :

- La quantité d'extrait sec par rapport à la quantité initiale de la source végétale ;
- La quantité de la substance d'intérêt extraite (ou du groupe de substances d'intérêt) par rapport à la quantité initiale de la source végétale ;
- La quantité de la substance d'intérêt extraite par rapport à la quantité de cette substance initialement présente dans la source végétale ;

III-4-5-3 Teneur en substance d'intérêt (pureté de l'extrait)

La quantité de la substance d'intérêt extraite par rapport à la quantité d'extrait sec total correspond à la teneur (ou la fraction) de cette substance dans l'extrait. Ce paramètre est utilisé pour caractériser la sélectivité de l'extraction.

III-4-5-4 Concentration de l'extrait

L'extrait obtenu après l'extraction subit généralement d'autres opérations telles que la cristallisation, le séchage... etc. La consommation énergétique des procédés de concentration qui suivent l'étape d'extraction sera d'autant plus importante que l'extrait sera plus dilué [17].

III-5 Méthodes d'extraction :

III-5-1 Principales méthodes d'extraction :

Il existe plusieurs méthodes de distillation, dont on présente les principales :

III-5-1-1 Entraînement à la vapeur d'eau :

Les méthodes d'extraction par l'entraînement à la vapeur d'eau sont basées sur le fait que la plupart des composés volatils, contenus dans les végétaux sont entraînés par la vapeur d'eau, du fait de leur point d'ébullition relativement bas et de leur caractère hydrophobe. Sous l'action de la vapeur d'eau introduite ou formée dans l'extracteur, l'essence se libère du tissu végétal et entraînée par la vapeur d'eau. Le mélange de vapeurs est condensé sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare par décantation [18].

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

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

Les principales variantes de l'extraction par l'entraînement à la vapeur d'eau sont l'hydro-distillation, la distillation à vapeur saturée et l'hydro-diffusion [18].

III-5-1-2 Hydro-distillation :

Cette technique est généralement indiquée pour les huiles essentielles, dont les constituants chimiques sont thermo résistants. Cependant, l'inconvénient majeur de cette méthode est la non maîtrise de la température du récipient contenant le mélange (eau + végétaux) et la modification de la couleur, de l'odeur et de la composition de l'huile essentielle au cours de la distillation [19].

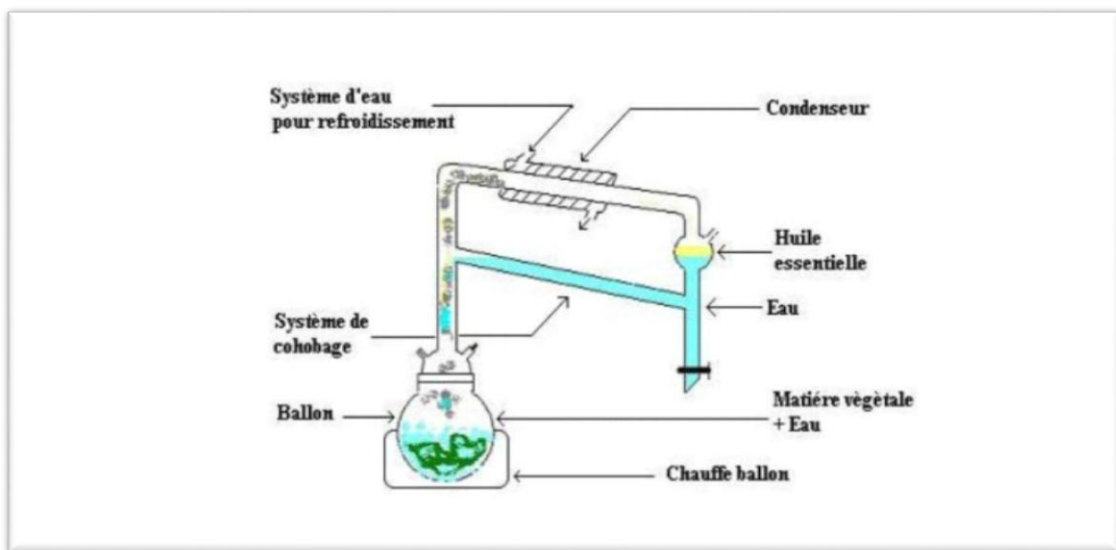


Figure III.1 : Montage d'hydro-distillation [20]

III-5-1-3 Distillation à vapeur saturée :

Dans cette variante, la matière végétale n'est pas en contact avec l'eau. La vapeur d'eau est injectée au travers de la masse végétale disposée sur des plaques perforées. La distillation à vapeur saturée est la méthode la plus utilisée à l'heure actuelle dans l'industrie pour l'obtention des huiles essentielles à partir de plantes aromatiques ou médicinales. En général, elle est pratiquée à la pression atmosphérique ou à son voisinage et à 100°C, température

d'ébullition d'eau. Son avantage est que les altérations de l'huile essentielle recueillie sont minimisées [21].

III-5-1-4 Hydro-diffusion :

Elle consiste à pulser de la vapeur d'eau à travers la masse végétale, du haut vers le bas. Ainsi le flux de vapeur traversant la biomasse végétale est descendant, contrairement aux techniques classiques de distillation dont le flux de vapeur est ascendant. L'avantage de cette technique est traduit par l'amélioration qualitative et quantitative de l'huile récoltée, l'économie du temps, de vapeur et d'énergie [22].

III-5-1-5 Expression à froid :

Elle constitue le procédé le plus simple, mais ne s'applique qu'aux agrumes dont l'encore des fruits comporte des poches sécrétrices d'essences. Ce procédé consiste à broyer, à l'aide de presses, les zestes frais pour détruire les poches afin de libérer l'essence. Le produit ainsi obtenu porte le nom d'essence, car il n'a subi aucune modification chimique [22].



Figure III.2 : Extraction par expression à froid [23]

III-5-2 Autres méthodes d'obtention des extraits volatils :

III-5-2-1 Extraction par solvants :

Cette méthode est basée sur le fait que les essences aromatiques sont solubles dans la plupart des solvants organiques. L'extraction se fait dans des extracteurs de construction

variée, en continu, semi-continu ou en discontinu. Le procédé consiste à épuiser le matériel végétal par un solvant à bas point d'ébullition qui par la suite, sera éliminé par distillation sous pression réduite. L'évaporation du solvant donne un mélange odorant de consistance pâteuse, dont l'huile est extraite par l'alcool. L'extraction par les solvants est très coûteuse à cause du prix de l'équipement et de la grande consommation des solvants. Un autre désavantage de cette extraction par les solvants est leur manque de sélectivité ; de ce fait, de nombreuses substances lipophiles (huiles fixes, phospholipides, caroténoïdes, cires, coumarines...etc) peuvent se retrouver dans le mélange pâteux et imposer une purification ultérieure [21].

III-5-2-2 Extraction par le corps gras :

La méthode d'extraction par les corps gras est utilisée en fleurage dans le traitement des parties fragiles de plantes telles que les fleurs, qui sont très sensibles à l'action de la température. Elle met à profit la liposolubilité des composants odorants des végétaux dans les corps gras. Le principe consiste à mettre les fleurs en contact d'un corps gras pour le saturer en essence végétale.

Le produit obtenu est une pommade florale qui est ensuite épuisée par un solvant que l'on élimine sous pression réduite. Dans cette technique, on peut distinguer l'enfleurage où la saturation se fait par diffusion à la température ambiante des arômes vers le corps gras et la digestion qui se pratique à chaud, par immersion des organes végétaux dans le corps gras [21].

III-5-2-3 Extraction assistée par micro-ondes :

L'extraction assistée par micro-ondes consiste à introduire le réacteur contenant le matériel végétal (avec ou sans eau) dans un four à micro-ondes (figure III.3).

La technologie de l'utilisation des micro-ondes représente une alternative aux techniques de distillation pour améliorer les rendements, la vitesse d'extraction et être appliquée à de plus grands volumes [24].

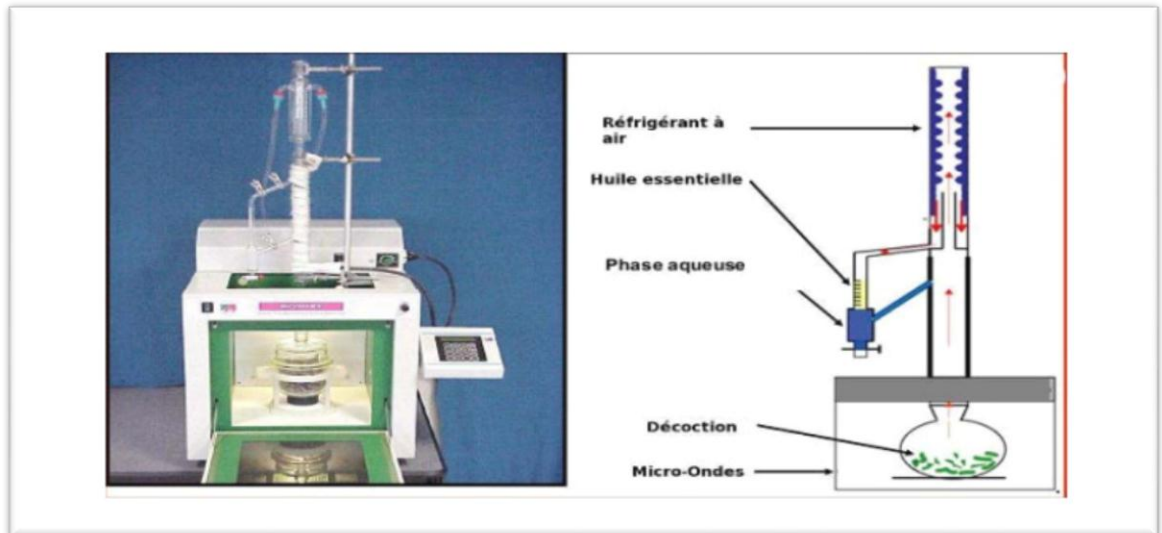


Figure III.3 : Dispositif de l'extraction assistée par micro-ondes [24]

III-6 Conclusion

Les technologies d'extraction des substances aromatiques naturelles ont fait des avancées inattendues par la mise en œuvre de procédés, basés sur de nouveaux solvants, de nouveaux transferts de technologie ou de pures innovations.

Références Bibliographiques

- [1] M. Lawrencet Bria «Essential oils: from agriculture to chemistry» The international Journal of Aromatherapy., 10: 82-98. (2000)
- [2] A. E. Rose «Technique of organic chemistry» Vol. IV Distillation, 2nd Edition by JohnWiley and sons, New York (1965).
- [3] D. Cristea Thèse de doctorat n° 2035, Institut National Polytechnique de Toulouse(2003).
- [4] C. Tourbe «Le secret du bleu Maya» Science et avenir, 90 (1996).
- [5] L.A. Johnson, E.W. Lusas «Comparison of alternative solvents for oils extraction» JAOCS, 60 (2) (1983) 229.
- [6] L. L. Rivera «Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe» thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse (2006).
- [7] <http://fr.Wikipedia.org/wiki/extraction> (chimie).
- [8] G. COTE, Extraction liquide-liquide Techniques de l'Ingénieur, J 2760.
- [9] J.M. Coulson, J.F. Richardson, Chemical Engineering, vol 2 ,3rd édition, (1977), p : 585.
- [10] R.J. Dean, Extraction techniques in analytical sciences, 1^{ère} édition, UK, 2009
- [11] J. Leybros, P. Frémeaux, Extraction solide-liquide- Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieurs, traité Génie des procédés(2009), J 2780-1 -J 2780-21.
- [12] R. S. Juang, Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A), 23(3). 1999, p 353.
- [13] A. Kouzayha, Développement des méthodes analytiques pour la détection et la quantification de traces des Hap et de pesticides dans l'eau. Application à l'évolution de la qualité des eaux libanaises, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, (2011).
- [14] N.J.K. Simpson, Solid-phase extraction: principles, techniques and applications, Editions Marcel Dekker, New York, Chapter 1, (2000), 1-17

- [15] Cissé M. 2010 Couplage de procédé membranaires pour la production d'extraits anthocyaniques : application à l'Hibiscus sabdariffa. Thèse de doctorat à Montpellier SUPAGRO.
- [16] G. D. Christian, Analytical chemistry, Ed John Willey and Sons, 1994.
- [17] Cissé M. 2010 Couplage de procédé membranaires pour la production d'extraits anthocyaniques : application à l'Hibiscus sabdariffa. Thèse de doctorat à Montpellier SUPAGRO.
- [18] J. Bruneton : Pharmacognose, Phytochimie, Plantesmédicinales. 2^{ième} éd. Tec. Doc ,Lavoisier,Paris, France ;(1993).
- [19] L. Lakhdar « évaluation de l'activité anti bactérienne d'huile essentielle marocaines sur *Aggregatibacter actinomycetemcomitans* », université Mohamed V de rabat, thèse de doctorat (2005).
- [20] L.R. Hernandez Ochoa, Substitution de solvants et matières actives de synthèse par un combiné "solvant/actif" d'origine végétale. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2005) p: 225.
- [21] M.L. Brian : The isolation of aromatic materials from plant products, R J.Reynolds Tobacco Company, Winston- Salem (USA), (1995) p : 57-148.
- [22] R. Roux : conseil en aromathérapie.2^{ième} Edition, pro-officia, p 187.leur main components upon *Cryptococcus neoformans* Mycopathologia. (2008) 128 : p 151-153
- [23] E. Beneteaud, Les techniques d'extraction. Comité français du parfum, (2011) pp. 1-7.
- [24] L. Duval, Les Huiles Essentielles à l'officine. Thèse de doctorat. UFR DE médecine et de pharmacie de Rouen. France. (2012) p : 153.



Chapitre IV
Généralités Sur La
Plante Pituranthos
Chloranthus

IV-1 Introduction :

Les plantes aromatiques et médicinales ont des intérêts multiples dans divers domaines en médecine, en pharmacie, en cosmétologie et en agriculture. Ce chapitre donne un aperçu sur la plante « *Pituranthos chloranthus* ».

IV-2 Définitions :

- **Une plante médicinale** est toute plante renfermant un ou plusieurs principes actifs capables de prévenir, soulager ou guérir des maladies [1].
- **Une plante aromatique** est une plante susceptible d'être utilisée en cuisine et en médecine douce pour ses arômes et les huiles essentielles que l'on peut en extraire [2].
- **Hydrolat aromatique**

L'hydrolat est l'eau distillée que l'on sépare de l'huile essentielle à la sortie de l'alambic. Elle est plus ou moins aromatisée selon les plantes distillées car elle se charge de molécules aromatiques au cours de la distillation. Les hydrolats contiennent sous forme naturellement dissoute certains composés aromatiques des huiles essentielles (moins de 5%).

On trouve beaucoup les acides dans les hydrolats car ils sont hydrosolubles, ce sont des composés très actifs et efficaces même à l'état de traces (anti-inflammatoire) [3].

- **Huile essentielle**

Les huiles essentielles sont des extraits végétaux volatils et odorants, appelés également substances organiques aromatiques liquides, qu'on trouve naturellement dans diverses parties des arbres, des plantes et des épices, elles sont volatils et sensibles à l'effet de la chaleur [4].

IV-3 Présentation de la plante « *Pituranthos chloranthus* » :

IV-3-1 Noms communs :

Le mot « *Pituranthos* » se dérive de deux mots grecs, anthus= fleur et Pituron= son de blé(2) [5], mais aussi *Deverrachlorantha*Coss. & Dur (=Pituranthos chloranthus Benth&Hook.) (=Deverradenudata) Deverra : déesse de l'accouchement ; Chloranthus : vert-fleuri. Arabe : Gouzah (Guezzah). Berbère : Tattayt [6].

IV-3-2 Ecologie :

La plante *P.ch* est une espèce du Sahara septentrional et central d'Afrique du nord. Deverra chloranthapousse dans des habitats désertiques avec des précipitations n'excédant pas 120mm par an. La plante prospère dans des sols pierreux, des oueds non salins, parcours de lits d'oueds (Oued Metlili), Parcours de hamadas [7], [6], [8],[9]. Plantes pérennes broutées par le dromadaire dans le sud-ouest algérien (plante occasionnellement appréciée) [10].

IV-3-3 Description botanique :

Les Ombellifères sahariennes sont différentes les unes des autres et leur détermination n'offre pas de grandes difficultés. Exclusivement, la distinction entre les espèces de *Pituranthos* est souvent difficile [11]. En effet, elles ne se distinguent les unes des autres que par la couleur des fleurs et la taille de leur pédoncule [12].

Le genre *Pituranthos* possède plus de vingt espèces, dont certaines sont spécifiques à l'Afrique du nord [13, 14] et sont souvent rencontrées dans les régions arides ou désertiques.

Le potentiel floristique Algérien de ce genre comporte les espèces suivantes :

- *Pituranthos chloranthus* : l'objet de notre travail, espèce particulièrement moins présente.
- *Pituranthos scoparius* : espèce abondante dans les Aurès.
- *Pituranthos battandieri* (Mair) : endémique au Sahara marocain et l'oranie [15].

Quezel [12] a décrit le genre *pituranthos* comme une plante vivace, totalement aphyllé, à tige très ramifiées, portant des ombelles à involucre et involucelles polyphylles et des percarpes ovoïdes à six bandelettes. L'espèce « *Pituranthos chloranthus* » (Coss et Dur) Benth et Houk, selon Ozenda [11] est une plante dont les tiges sont ramifiées dès la base, plus

ou moins dichotomes et portant des ombelles longuement pédonculées ; pétales verdâtres à nervures dorsales pubescentes et larges, fruits poilus. L'espèce « *Pituranthos chloranthus* » est commun dans tout le Sahara septentrional et occidental jusqu'à EL Golea et au Tademait au sud.

IV-3-4 Position systématique de « *Pituranthos chloranthus* » :

L'espèce *P. chloranthus* est classée [12 ,16] comme suit :

Embranchement : Spermaphytes

Sous embranchement : Angiosperme

Classe : Eudicot

S/classe : Euastéridées II

Famille : Apiacées

Ordre : Apiale.

Genre : *Pituranthos*

Espèce : *Pituranthos chloranthus* (Coss et Dur) Benth et Houk)



Figure VI.1 : *Pituranthos chloranthus* dans les régions sahariennes [17]

IV-3-5 Usages traditionnels :

L'espèce « *Pituranthos chloranthus* » est appelée localement Guezzeh, d'après Gatefossé (1921), le *Pituranthos chloranthus* est employé, en cataplasmes sur la tête, contre les céphalées [15].

Les huiles obtenues des tiges et des graines du *Pituranthos scoparius* sont largement utilisées comme remède contre le rhumatisme et la fièvre [18].

Les espèces *triradiatus* et *tartuosus*, sont utilisées par la population bedouine contre les douleurs d'estomac, les parasites intestinaux ou comme agent régulateur de la menstruation chez les femmes [19].

IV-3-6 Toxicité :

Les nomades connaissent le haut pouvoir allergisant des plantes du genre *Pituranthos* pour les animaux, en période de leur floraison. En effet, le pollen des espèces *P. chloranthus* et *P. scoparius* engendrent des ophtalmies graves, quand il pénètre dans les yeux des animaux. Le dromadaire en particulier y est très sensible. Très allergisant, ce pollen rend les animaux aveugles pendant plusieurs jours. Les nomades traitent ces ophtalmies en instillant dans les yeux du dromadaire, du jus de tabac ou en introduisant du sel sous les paupières [15].

IV-4 Conclusion:

Les plantes sont connues depuis longtemps dans plusieurs domaines, spécialement les plantes médicinales, ces dernières sont beaucoup utilisées dans la médecine traditionnelle, et récemment ont été utilisées dans la chimie verte comme inhibiteur de corrosion.

Références Bibliographiques

- [1] P. Schauenberg , Paris F. Guide to medicinal plants. Guildford, Lutterworth Press, (1977) p : 349.
- [2] A. BOUNIHI, Criblage phytochimique, Étude Toxicologique et Valorisation Pharmacologique de *Melissa officinalis* et de *Mentha rotundifolia* (Lamiacées).thèse de doctorat : Sciences du Médicament. rabat : Centre d'Études Doctorales des Sciences de la Vie et de la Santé,(2016) p : 199.
- [3] P. BECHAALANY, l'utilisation des huiles essentielles dans les affections inflammatoires en complément du traitement ostéopathique. Mémoire du diplôme ostéopathie animal, European School of Animal Osteopathy. (2005) pp : 10,11
- [4] N. Yahyaoui Extraction, analyse et évaluation de l'effet insecticide des huiles essentielles de *Menthe Spicata L* sur *Rhyzoperlhu dominicu (F.)* (Coleoptera, Bostrychidae) et *Triboium Confusm* (Duv.) (Coleoptera, Tenebrionidae).Thèse de Magister en sciences agronomiques, option Ecologie, INA, El-Harrach, (2005).
- [5] BENSTON .(1984) . FLEUR D'ALGERIE, Ed : entreprise nationale du livre Alger, N° d'édition : 1822/84. p : 359.
- [6] IUCN .(2005).A guide to medicinal plantes in north africa, ISBN, spaine.2-8317-0893 1, p : 256.
- [7] A.CHEHMA, M.R. DJEBAR, F. HADJAJI, L. ROUABEH, Etude floristique patio-temporelle des parcours sahariens du Sud –Est algérien, Sécheresse ; (2005) 16(4) : 275-85
- [8] A.TOUIL, S. RHOUATI, J. CRECHE, Flavonoid glycosides from *Pituranthos chloranthus*. Chemistry of Natural Compounds. (2006) 42 (1) : 104-105
- [9] M. DAHIAA, L. SIRACUSAB, H. LAOUERC, G. RUBERTO, Constituents of the Polar Extracts from Algerian *Pituranthos scoparius*, natural product communications, (2009) 4(12): 1691-1692.

- [10] M. BOUALLALA, A. CHEHMA, M. BENSETTI, Variation de la composition chimique de principales plantes broutées par le dromadaire du Sud-Ouest Algérien, *Livestock Research for Rural Development*. (2011) 23 (5) : 2-9.
- [11] P. Ozenda, *Flore du Sahara*, (1958), Ed. CNRS Paris France. Cité par N. BENABDELKARIM, (2013). Contribution à l'étude de rendement et du pouvoir antimicrobien de l'huile essentielle de *Pituranthos chloranthus* de la région de Biskra. Thèse de Master. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, p : 62.
- [12] H. Haba, M. Benkhaled, LOG C. MASSIOTG, C. LAVAUD, Alkylated isocoumarins from *Pituranthos scoparius*. *Natural Product Reseqrch*. (2004).18 (5) :409- 413
- [13] F. Quezel, S. Sanata, *Nouvelle Flore de l'algérie et des Régions Désertiques Mériionales*, 1(2) Ed.CNRS, Paris France. (1962-1963) p : 1170.
- [14] M. KAABECHE, les Groupements Végétaux de la région de Bousaada, Thesis Université Paris Sud, (1990). Cité par N. BENABDELKRIM, (2013). Contribution à l'étude du rendement et du pouvoir antimicrobien de l'huile essentielle de *Pituranthos chloranthus* de la région de Biskra. Thèse de Master. Université Abou Belkaid, Tlemecen, Algérie, p : 62.
- [15] J. Bellakhdar, *Médecine Arabe Ancienne et Savoirs Populaires La pharmacopée marocaine traditionnelle*, ibis Press, (1997).
- [16] F. Dupont, J.L. Guignard, *Abrèges botanique systématique moléculaire*. 14^{ème} édition révisée, Masson, (2007).
- [17] N. Nait-Said, Etude phytochimique des extraits chlorophormiques des plantes : *Pituranthos chluranthos* et *Marrubium vulgare*. Mémoire de Magister d'Université EL Hadj Lakhdar- Batna : 88 (2007).
- [18] A. A. Al kadi, Usage de quelques plantes dans la médecine populaire en libie, (1989) Vol 1-2.
- [19] Novak, I.; Buzas, G.; Minker,



Chapitre V
Matériels
Et
Méthodes

V-1 Introduction :

Ce chapitre a pour but de présenter la méthode expérimentale gravimétrique, utilisée dans ce mémoire. Une description de matériau testé, de l'électrolyte et des montages effectués au cours de cette étude a été présenté. Aussi, la technique expérimentale d'hydro-distillation effectuée pour obtenir l'hydrolat de la plante *Pituranthos chloranthus*.

Notre travail à été réalisé au niveau du :

- Laboratoire d'hydraulique 1 du département de génie des procédés de l'université de **Ghardaïa**.
- Laboratoire chimie 2 et Physiologie du département de biologie de l'université de **Ghardaïa**.
- Laboratoire des essais mécaniques et d'analyse physico-chimique de la société d'**Alpha pipe de Ghardaïa**.

V-2 Matériels de laboratoire :

- ❖ Balance,
- ❖ Ballon,
- ❖ Chauffe ballon,
- ❖ Erlenmeyer,
- ❖ Réfrigérant,
- ❖ Thermomètre,
- ❖ pH mètre,
- ❖ Conductivi-mètre,
- ❖ Papier aluminium,
- ❖ Ampoule à décanter,
- ❖ Flacons,
- ❖ Entonnoir,
- ❖ Tube à essai,
- ❖ Eau de refroidissement,
- ❖ Eau distillée.

V-3 Matériel végétale :

La plante « *Pituranthos chloranthus* » de la partie aérienne a été récoltée au mois de mars de la région d'Oued Metlili, Wilaya de Ghardaïa.



Figure V.1 : *Pituranthos chloranthus* (Photo originale)

V-4 Technique d'extraction :

V-4-1 Méthode hydro-distillation :

L'extraction de la partie aérienne de la plante a été effectuée par l'hydro-distillation.

Une ébullition pendant 6 heures de 300 g de *Pituranthos chloranthus* (séché en plain air et découpé) avec 1,5 l d'eau distillée dans un ballon mono col, surmonté d'une colonne reliée à un réfrigérant. La récupération de l'extrait obtenu se fait à l'aide d'un erlenmeyer. Le processus d'extraction a été réalisé pendant deux jours consécutifs afin d'obtenir une quantité suffisante pour notre étude.



Figure V.2 : Montage d'hydro-distillation

V-4-2 Extraction liquide-liquide :

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

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



Figure V.3 : Versage de l'extrait obtenu dans une ampoule à décanter

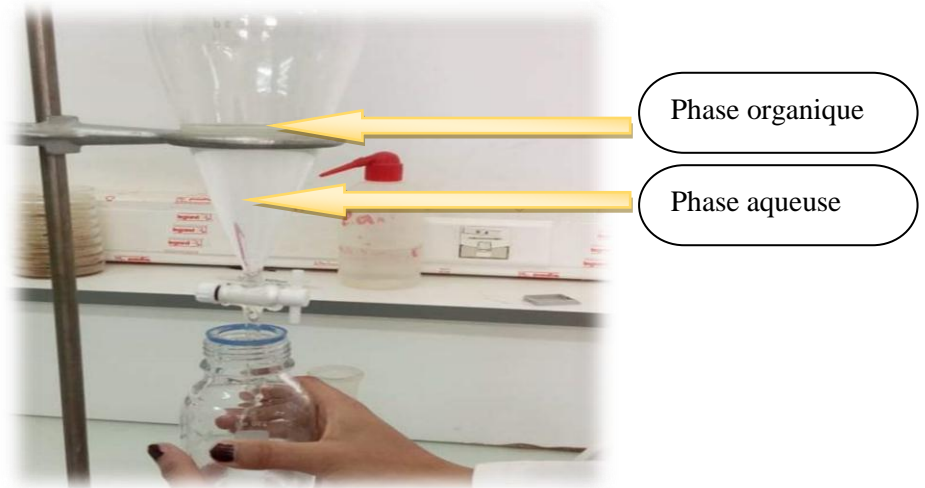


Figure V.4 : Extraction liquide-liquide

➤ **Décantation**

On verse le distillat obtenu dans une ampoule à décanter, on observe deux phases (phase organique et phase aqueuse) ; la phase organique est supérieure et la phase aqueuse est inférieure, la séparation se fait par différence de densité. On récupère la phase aqueuse dans un flacon en verre emballé avec du papier aluminium.

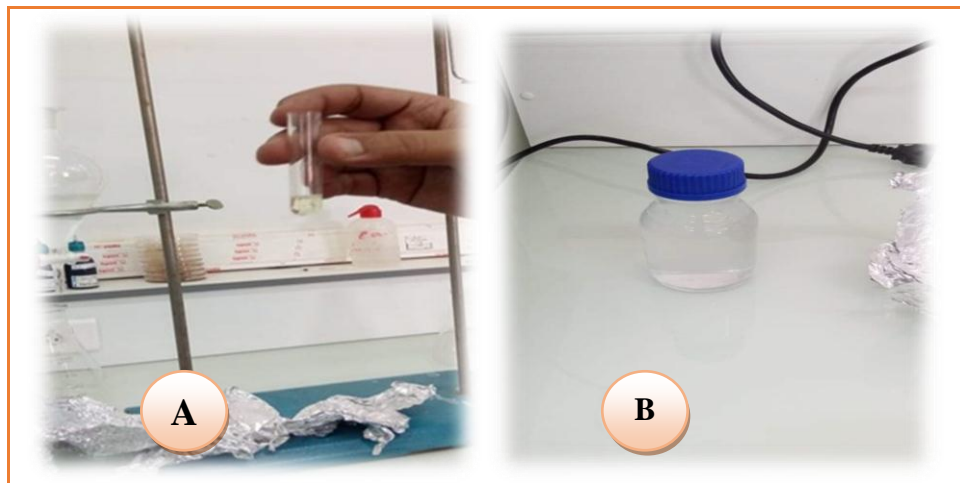


Figure V.5 : A-Huile essentielle de P.ch B-Hydrolat de P.ch

V-4-3 Analyse physico-chimique de l'hydrolat :**➤ Mesure de pH :**

Le pH, l'abréviation du potentiel d'hydrogène mesure l'activité chimique des ions hydrogènes (H^+) (appelés aussi couramment protons) en solution.

Plus couramment, le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Il s'agit d'un coefficient permettant de savoir si une solution est acide, basique ou neutre : elle est acide si son pH est inférieur à 7, neutre s'il est égal à 7, basique s'il est supérieur à 7.

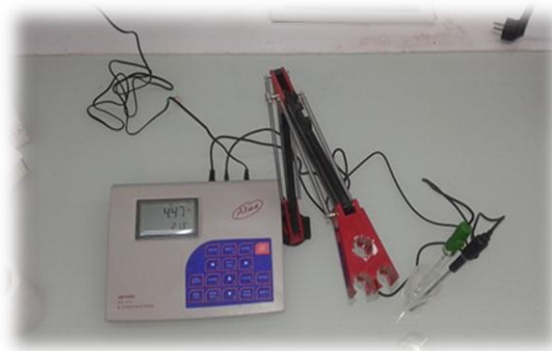


Figure V.6 : pH mètre (Adwa)

➤ Mesure de Conductivité électrique :

La conductivité est la propriété que possède une eau de favoriser le passage d'un courant électrique, due à la présence des ions mobiles dans le milieu. L'appareil utilisé s'appelle un conductimètre ou Conductivi-mètre.



Figure V.7 : Conductivi-mètre (Adwa)

V-5 Matériau étudié :

Le matériau testé dans notre étude est un acier au carbone manganèse, utilisé pour le transport des hydrocarbures sous une pression de service de 70 bars de dénomination APIX70, et répond à la spécification imposée par la norme API5L.

Tableau V.1 : Composition chimique de l'acier grade API X70 [1]

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

❖ Matériels

- Echantillons de l'acier X70,
- Eprouvette,
- 7 Béchers de 250ml,
- Une polisseuse mécanique et papiers abrasifs,
- Des fils en plastique utilisés comme support des échantillons,
- Pied à coulisse,
- Une balance de précision 0.0001g,
- Fiole jaugée 1000ml,
- Coton,
- Pipette de 10 ml.

❖ Produits

- Acétone (C₃H₆O),
- Acide chlorhydrique (HCl),
- Eau distillée.

V-6 Préparation des échantillons :

V-6-1 Découpage :

Les échantillons ont été découpés sous forme parallélépipède. La forme et les dimensions des échantillons, utilisés dans les essais sont données sur la figure suivante.

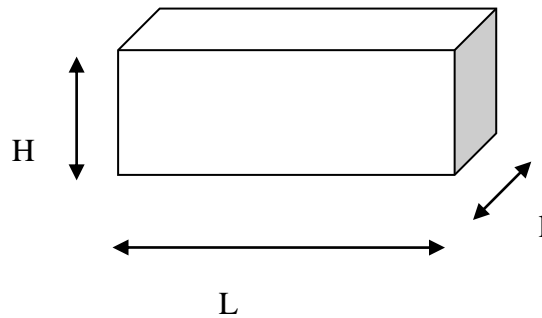


Figure V.8 : Forme des échantillons étudiés

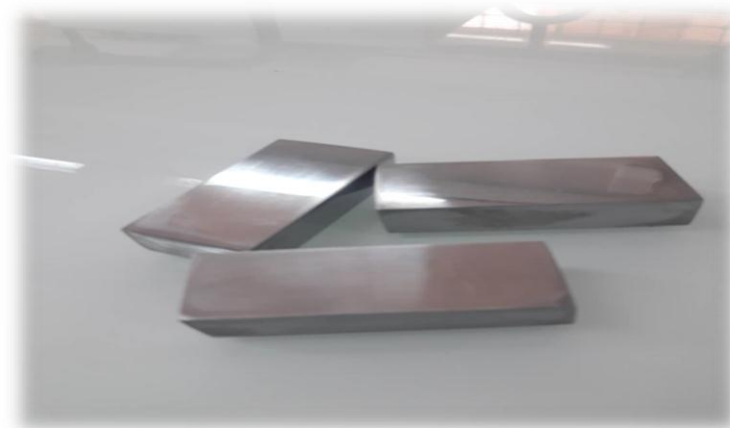


Figure V.9 : Echantillons de l'acier X70 préparés

V-6-2 Polissage :

La préparation des surfaces des échantillons est effectuée avec des papiers abrasifs au carbure de silicium de granulométrie décroissante, allant jusqu'au grain 1200. Ensuite, on rince la pièce avec de l'eau distillée et on les sèche afin d'obtenir une surface lisse, ayant un aspect d'un miroir.



Figure V.10 : Polisseuse mécanique

V-7 Préparation de la solution corrosive :

Au cours de notre travail, nous avons utilisé comme milieu agressive une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1M, préparée à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique (1,16 densité et 37% pureté) en utilisant de l'eau distillée.



Figure V.11 : Préparation de la solution corrosive

Ce milieu est préparé comme suit :

- Calcul de la concentration par la relation

$$C = \frac{10 * p * d}{M} \quad (V.1)$$

A partir d'une solution concentrée qui est caractérisée par :

C : la concentration (HCl)

P : pourcentage (37%)

d : la densité (1,16)

M : la masse molaire (36,5g/mol)

Pour un litre de HCl donc on aura

$$C = \frac{10 \cdot 0,37 \cdot 1,16}{36,5} = 12M$$

- Calcul du volume

On utilise la loi de dilution :

On prépare un litre de milieu corrosif

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (V. 2)$$

D'où :

C_1 : la concentration de l'acide chlorhydrique V_1 : volume de l'acide chlorhydrique

C_2 : la concentration de la solution corrosive V_2 : volume de solution corrosive

$V_2 = 1L$; $C_2 = 1mol/l$; $C_1 = 12mol/l$; $V_1 = ?$,

Alors : $V_1 = 83,33$ ml

On prend 150ml de l'eau distillée dans une fiole de 1000ml et on rajoute 83,33ml de HCl et on complète le volume jusqu'à 1000ml avec l'eau distillée.

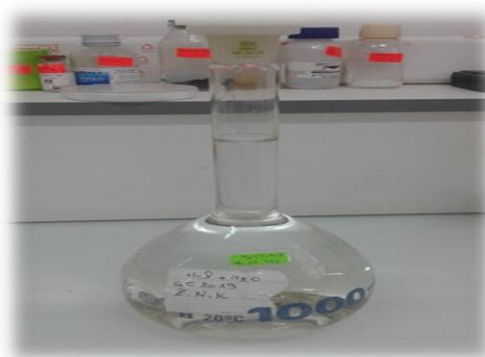


Figure V.12 : Solution corrosive préparée

V-8 Inhibiteur utilisé :

L'inhibiteur utilisé dans notre étude est l'hydrolat de la plante « *Pituranthos chloranthus* ».

V-9 Protocole expérimental de l'essai gravimétrique :

- Les échantillons subissent un polissage de la surface au papier abrasif, suivi d'un rinçage à l'eau distillée, lavés à l'acétone puis essuyés avec du coton.



Figure V.13 : Séchage avec l'acétone

- Peser les échantillons avant l'immersion m_1 .

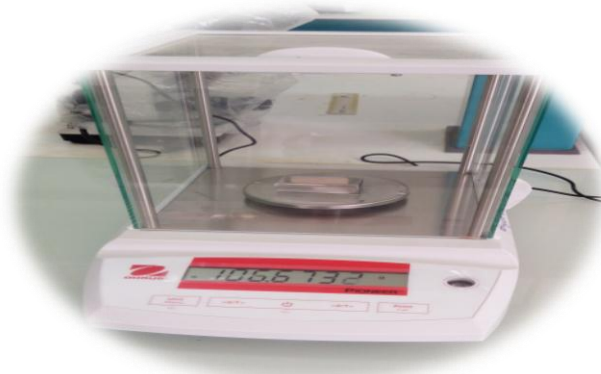


Figure V.14 : Balance de précision 0,0001g

- Mesurer les dimensions de l'échantillon L, H et l (Longueur, Hauteur et largeur) à l'aide d'un pied à coulisse afin de calculer la surface de l'échantillon par la relation suivante :

$$S = 2(LL+LH + IH) \quad (V.3)$$

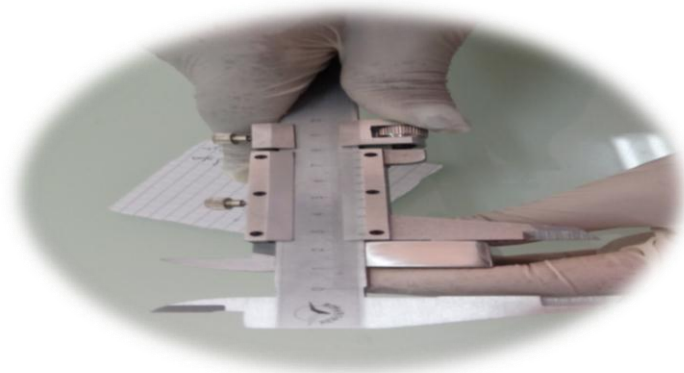


Figure V.15 : Pied à coulisse

- Fixer l'échantillon sur un fil en plastique.
- Immerger l'échantillon verticalement dans les béchers de 250ml, contenant du HCl à 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'hydrolat de P.ch (20% ,40% , 50%, 60%, 90%) pendant une durée de 30min.



Figure V.16 : Immersion de l'échantillon

- retirer les pièces lavées, séchées et enfin pesées m_2 .

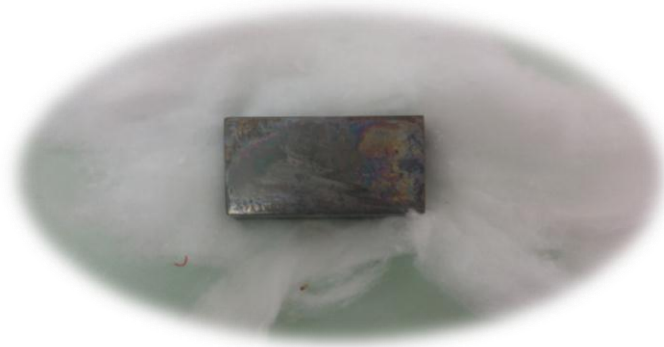


Figure V.17 : Echantillon après l'immersion

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

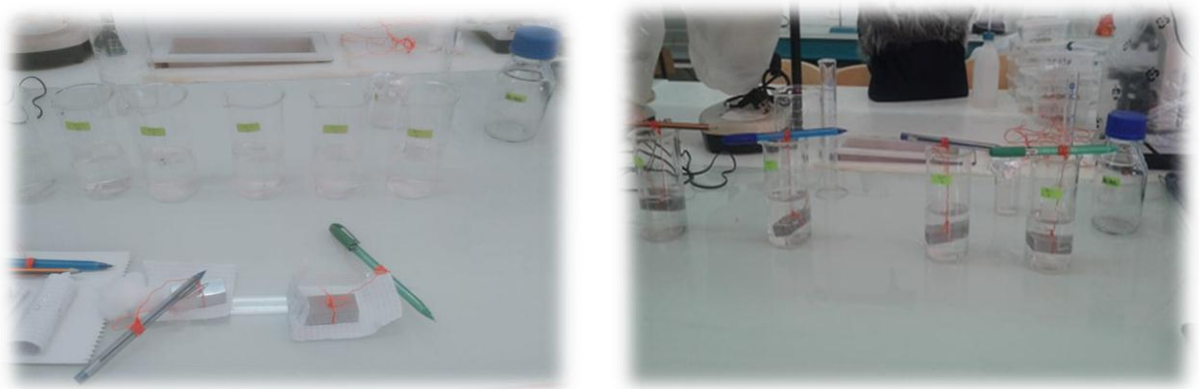


Figure V.18 : Dispositif expérimentale de la méthode gravimétrique

❖ La valeur de la perte de masse : $\Delta m = m_1 - m_2$ (V. 4)

❖ Le pourcentage de la perte de masse : $P = [(m_1 - m_2) / m_1] * 100$ (V. 5)

❖ La vitesse de corrosion : $v = \Delta m / S \cdot t$ ((mg/cm². h)) (V. 6)

D'où S est la surface de l'échantillon, t est le temps d'immersion.

❖ La vitesse de corrosion (Unité (mm/an)) : $V = K \cdot v$ (V. 7)

Où: **K=1123076,92. [2]**

❖ Le rendement d'inhibition est calculé à partir de la relation suivante:

$$R \% = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (V.8)$$

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

V-10 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté la technique de l'extraction utilisée pour obtenir l'extrait aqueux de la plante, les échantillons utilisés lors de notre étude et leur préparation ainsi que l'électrolyte utilisé et la méthode gravimétrique effectuée pour étudier le phénomène de corrosion sur nos échantillons sont présentés dans ce chapitre. Les résultats obtenus seront traités et interprétés dans le chapitre suivant, respectivement sans et avec inhibiteur.

Références Bibliographiques

- [1] O. BOULEDROUA, M. OULED MBEREICK, M. HADJ MELIANI
Qualification d'un Acier API 5L X70 : Etude Expérimentale et Validation
Numérique, (2015) Vol (13) p : 35.
- [2] K. MANSOURI, L 'inhibition De La Corrosion Par Des Ions Dithiolylium
Synthétisés. Mémoire de Magister : Chimie. Ouargla : Université Kasdi Merbah
Ouargla. (2009) p : 65.



Chapitre VI
Résultats
et
Interprétations

VI-1 Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats obtenus après différents essais. Les résultats de tests de l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 immergé dans une solution de HCl à 1M, en absence et en présence de l'inhibiteur utilisé (hydrolat de *P.ch*) ont été obtenus par la méthode de perte de masse (gravimétrique) et sont présentés dans les tableaux et les graphes dans ce qui suit.

VI-2 Résultats d'analyse physico-chimique:

➤ pH

Dans notre travail, on utilise le pH mètre pour mesurer le pH d'hydrolat de « *Pituranthos chloranthus* ». Et on a trouvé à la température $T = 21^{\circ}\text{C}$ que $\text{pH} = 4.47$

➤ Conductivité

L'appareil utilisé donne la valeur de conductivité de la solution $9.5 \mu\text{S}/\text{cm}$.

VI-3 Résultats de l'étude gravimétrique :

L'étude de l'action inhibitrice de l'hydrolat de la plante à différentes concentrations sur la corrosion de l'acier X70 en milieu acide HCL à 1M est effectuée par la gravimétrie durant 30 min d'immersion.

➤ Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X70

Le tableau VI.1 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier X70 à différentes concentrations de l'hydrolat de *P.ch*.

Tableau VI.1 : Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'hydrolat à différentes concentrations pour HCl à 1M.

C_{inhi} (%)	$m_1(g)$	$m_2(g)$	$\Delta m = m_1 - m_2(g)$	L(cm)	l(cm)	H(cm)	S (cm ²)	V_{corr} (g/cm ² .min)	V_{corr} (mm/ans)
0	100,432	100,4168	0,0152	4,1	2,1	1,4	34,58	1,465E-05	9,78041026
20	107,0621	107,0575	0,0046	4,3	2,1	1,4	35,98	4,262E-06	2,84469131
40	105,7762	105,7712	0,005	4,4	2,1	1,3	35,38	4,711E-06	3,14449312
50	106,6725	106,6682	0,0043	4,2	2,1	1,3	34,02	4,213E-06	2,81237106
60	103,3611	103,3574	0,0037	4,3	2,1	1,3	34,7	3,554E-06	2,37252459
90	105,556	105,5542	0,0018	4,4	2,1	1,3	35,38	1,696E-06	1,13201752

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminue en fonction de l'augmentation des concentrations de la solution inhibitrice jusqu'à atteindre une valeur optimale, qui est 90% et prend une valeur d'environ 1,13201752 mm/ans.

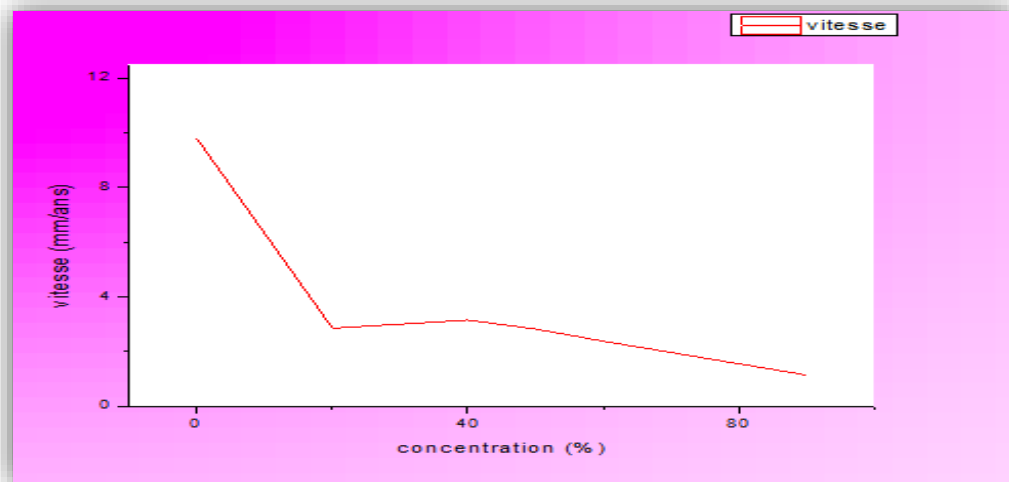


Figure VI.1 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier X70 en fonction de la concentration de l'hydrolat de *P.ch.*

L'analyse de la figure VI.1 montre clairement que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ajouté (Hydrolat du *P.ch.*) dans HCl 1M.

➤ **Variation du rendement d'inhibition de la corrosion de l'acier X70**

Les valeurs du rendement d'inhibition de la corrosion à différentes concentrations de l'hydrolat de *P.ch* sont enregistrées dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2 : Rendement d'inhibition de la corrosion de l'acier X70 à différentes concentrations de l'hydrolat dans HCl à 1M.

C_{inhi} (%)	m_1 (g)	m_2 (g)	$\Delta m = m_1 - m_2$ (g)	S (cm ²)	R%
0	100,432	100,4168	0,0152	34,58	/
20	107,0621	107,0575	0,0046	35,98	69,7368
40	105,7762	105,7712	0,005	35,38	67,1053
50	106,6725	106,6682	0,0043	34,02	71,7105
60	103,3611	103,3574	0,0037	34,7	75,6579
90	105,556	105,5542	0,0018	35,38	88,1579

D'après le tableau, nous remarquons que le rendement d'inhibition de la corrosion augmente en fonction de la concentration de l'hydrolat. Par exemple : il est à l'ordre de 69,73%% pour une concentration de 20% et une valeur de 88,15 % pour une concentration de 90%.

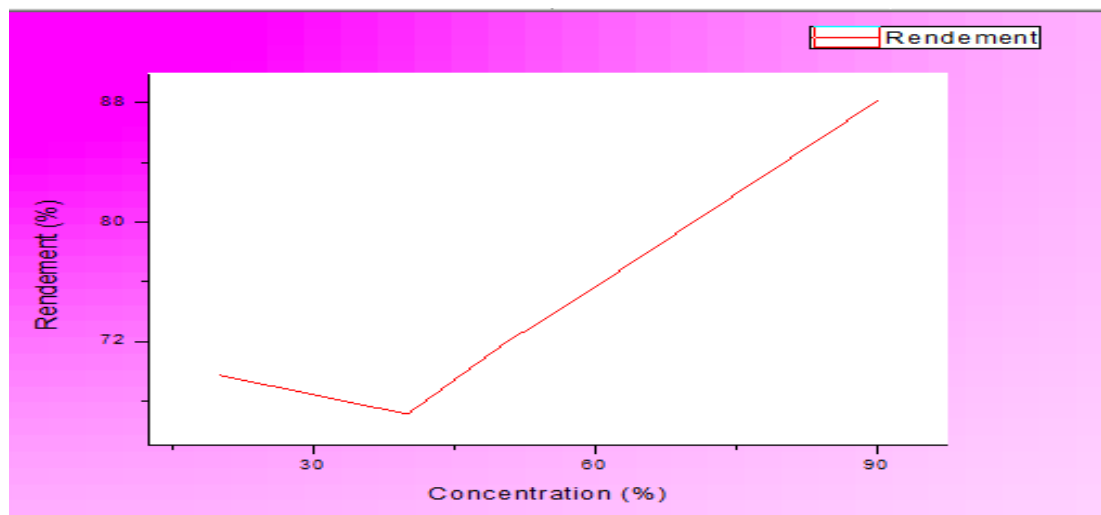


Figure VI.2 : Evolution du rendement d'inhibition de la corrosion de l'acier X70 en fonction de la concentration de l'hydrolat de *P.ch* Solution HCl à 1M.

D'après cette figure, nous remarquons, que le rendement d'inhibition augmente avec la concentration de l'hydrolat et atteint une valeur maximale de 88,15 % ($C_{inh} = 90\%$).

➤ **Valeurs expérimentales de la méthode de la perte de masse**

Tableau VI.3 : Vitesse de corrosion et rendement d'inhibition de la corrosion de l'acier X70 dans HCl 1M, sans et avec différentes concentrations d'hydrolat de *P.ch.*

$C_{inh}(\%)$	$m_1(g)$	$m_2(g)$	$\Delta m = m_1 - m_2(g)$	L(cm)	l(cm)	H(cm)	S (cm^2)	v_{corr} ($g/cm^2 \cdot min$)	V_{corr} (mm/ans)	R%
0	100,432	100,4168	0,0152	4,1	2,1	1,4	34,58	1,465E-05	9,78041026	/
20	107,0621	107,0575	0,0046	4,3	2,1	1,4	35,98	4,262E-06	2,84469131	69,7368
40	105,7762	105,7712	0,005	4,4	2,1	1,3	35,38	4,711E-06	3,14449312	67,1053
50	106,6725	106,6682	0,0043	4,2	2,1	1,3	34,02	4,213E-06	2,81237106	71,7105
60	103,3611	103,3574	0,0037	4,3	2,1	1,3	34,7	3,554E-06	2,37252459	75,6579
90	105,556	105,5542	0,0018	4,4	2,1	1,3	35,38	1,696E-06	1,13201752	88,1579

A partir des résultats obtenus, nous constatons que la vitesse de corrosion diminue lorsque la concentration de l'hydrolat augmente, c'est une corrélation inverse. Tandis que nous observons que le rendement d'inhibition augmente lorsque la concentration de l'hydrolat augmente, c'est une corrélation proportionnelle.

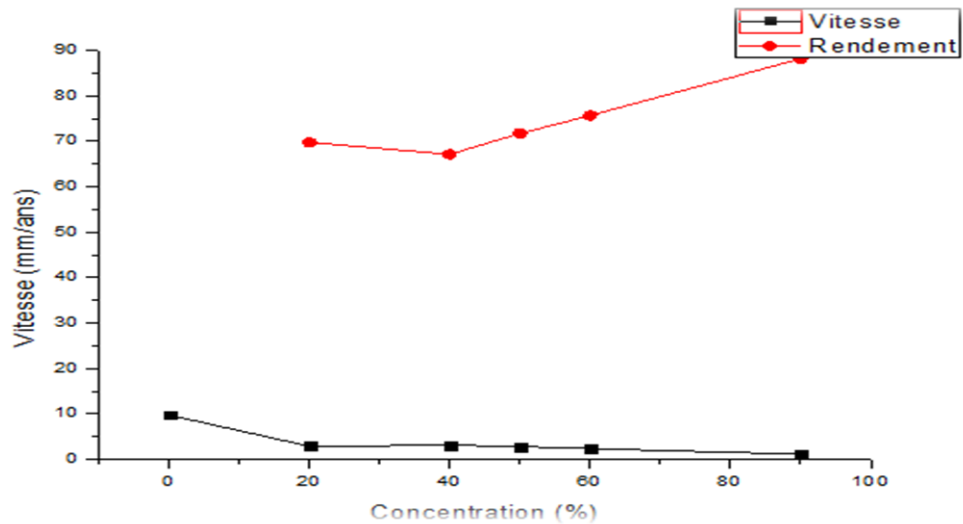


Figure VI.3 : Evolution de la vitesse et du rendement d'inhibition de la corrosion de l'acier X70 en fonction de la concentration de l'hydrolat de *P.ch* à solution HCl à 1M.

VI-4 Conclusion

Les résultats obtenus par la l'étude gravimétrique montre que la vitesse de corrosion diminue tandis que le rendement d'inhibition croit avec la concentration en hydrolat ajouté, cette diminution est peut être provoquée par la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier ou par la dilution de l'acide chlorhydrique.



*Conclusion
Générale*

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons suivi l'action inhibitrice de l'hydrolat de la plante « *Pituranthos chloranthus* », utilisé comme inhibiteur sur la corrosion de l'acier X70 en milieu acide. L'étude a été réalisée par la méthode gravimétrique.

Les résultats obtenus montrent que l'inhibiteur testé donne des valeurs d'effet d'un inhibiteur. Une diminution de la vitesse de corrosion est constaté juste après l'addition des quantités différentes de la solution utilisée. Cette diminution peut être expliquée par la dilution de l'acide chlorhydrique ou bien par la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier.

A partir de ces résultats, nous pouvons faire une confirmation que la nature des hydrolats a un pouvoir d'acidité dans cette étude.

Et enfin, on conclut que cette espèce végétale n'a pas fait l'objet de beaucoup d'études sur le domaine de corrosion, pour cette raison, il sera intéressant de se focaliser sur l'étude de la variabilité de la composition chimique en tenant compte de l'âge de la plante, de la période et du lieu de récolte...etc. Ceci va permettre d'observer les différents changements sur les plans qualitatifs et quantitatifs des hydrolats afin d'estimer à quelles conditions ou à quelle période, ces hydrolats pourraient avoir une activité intéressante et il est nécessaire de faire l'étude par les autres méthodes (méthode des droites de Tafel, méthode de la résistance de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique) pour confirmer le pouvoir inhibiteur de l'hydrolat de cette plante sur la corrosion des métaux.