



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté Des Sciences Exactes Et Des Science De La Nature et de la Vie
Département Des Science De La Nature

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Science De La Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Des Matériaux

Présenté et soutenu par :
KHALFAOUI INES
Le : Le : Mercredi 26 Juin 2019

Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl

Jury :

Dr	Nebbache Nadia	MCB	Université Med Khider Biskra	Présidente
Dr	Djail kamel	MAA	Université Med Khider Biskra	Rapporteur
Dr	Benakcha Rachid	MAA	Université Med Khider Biskra	Examineur

Remercîment

Avant tout, je tiens à remercier celui qui m'a créé, protégé, aidé et qui m'a donné entre bien d'autres, la patience et le courage pour accomplir entre autres mon mémoire Master dans les meilleures conditions en disant « Dieu Merci ».

Tout d'abord, je tiens particulièrement à remercier mon rapporteur de mémoire, Djail kamel pour m'avoir accueillie au sein du master, pour m'avoir fait confiance, m'avoir encouragée et conseillée tout en me laissant une grande liberté. Pour son soutien et sa grande générosité, qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma gratitude à l'équipe de laboratoire « chimie-physique » et surtout Madam hayat, madam souad responsable au laboratoire de chimie université de Biskra pour leur collaboration et leur aide qu'ils ont le plaisir de me donner.

Je remercie également les membres du jury pour accepter de juger mon travail.

Je remercie également tous mes collègues du master chimie des matériaux pour l'ambiance fantastique au sein du groupe et pour leur aide au cours des années que j'ai passé dans le laboratoire, en particulier, Amina (combien tu m'a aidé au début de cette thèse, vraiment merci), safa (Merci pour votre), Nadjatte (merci pour ta bonne humeur communicative, Lamia (merci pour tes soutien aides diverses), kanza (rôleur exceptionnel, tu m'as bien fait rire). Et bien sûr, des mentions spéciales pour mes pétillantes collègues de laboratoire Merci vraiment d'avoir écouté patiemment mes plaintes et mes satisfactions, nous avons pu franchir bien des obstacles, des moments difficiles, nous avons fêté les succès personnels, et surtout, nous avons échangé nos cultures différentes. Vous me manquez énormément.

Et je n'oublie pas un vif remerciement à toute ma famille qui n'a jamais arrêté de me soutenir.

Nous tenons à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire surtout Aziza, Sara, Djihad, Wassila, nour, safi, Achewak et Karima ainsi à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à accomplir ce travail.

Dédicace

✓ *J'ai le grand honneur de dédie ce modeste travail à ceux qui ont tout sacrifié pour moi mes chers parents Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

✓ *A mes frères et sœurs.*

✓ *Ma chère petite sœur présent dans tous ces moments d'examens par son soutien moral et ses belles surprises sucrées lamia.*

✓ *A toute ma famille khalfaoui*

✓ *A mon Encadreur djail kamel*

✓ *A chers mes amis*

✓ *A tous ceux qui sèment le bonheur sur mon chemin*

✓ *A toute ma promotion de l'université et surtout chimie de matériaux*

✓ *A toutes les enseignantes et tous les enseignants de science de la matière et tous les responsables de laboratoire*

✓ *à tous ceux que j'aime*



SOMMAIRE

SOMMAIRE

Pages

Remerciement

Dédicace

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste d'équation

Liste d'abréviation

=====Introduction générale=====

Introduction Général..... 01

=====Chapitre I : Généralité sur la corrosion des métaux=====

Introduction 03

I- Notions de corrosion des métaux 04

I-1. Type de la corrosion 04

I-1.1. Corrosion Uniforme (généralise) 04

I-1.2. La corrosion localisée 05

I-2. Classification des différents types de corrosion 07

I-2.1. Corrosion chimique ou corrosion sèche..... 07

I-2.2. Corrosion biochimique 08

I-2.3. Corrosion électrochimique..... 08

I-3. Réactions et facteurs de corrosion 09

I-3.1. Réactions de corrosion..... 09

I-3.2. Facteurs de corrosion 10

I-4. Généralité sur les aciers 12

I-4.1. Les composants des aciers 12

I-4.2. Les aciers des pipelines..... 13

I-5. Corrosion des aciers au carbone en milieu acide..... 14

I-6. Mécanisme de la corrosion des aciers au carbone en milieu acide	14
I-7. Protection contre la corrosion	14
I-7.1. Protection par revêtements.....	15
I-7.2. Protection électrochimique	15
I-7.3. Protection par inhibition	15
II- Généralité sur l’Inhibition de la corrosion	16
II-1. Historique	16
II-2. Définition	16
II-3. Propriétés de l’inhibition.....	17
II-4. Nature des molécules de l’inhibiteur.....	18
II-4.1. Les inhibiteurs organiques.....	18
II-4.2. Les inhibiteurs minéraux	18
II-5. Les classes d’inhibiteurs	19
II-6. Domaine d’application	20
II-7. Influence sur les réactions électrochimiques partielles	20
II-8. Mécanismes d’inhibition	21
II-8.1. Les inhibiteurs agissant par adsorption	21
II-8.2. Les inhibiteurs agissant par passivation	21
II-8.3. Les inhibiteurs agissant par précipitation	22
II-8.4. Elimination de l’agent corrosif.....	22
II-9. Inhibition de la corrosion en milieu acide	22
II-10. Structure moléculaire des inhibiteurs.....	23
II-11. Les méthodes d’évaluation de la corrosion.....	24
II-11.1. La méthode gravimétrie.....	25
II-11.2. Méthode électrochimique	25

===== *Chapitre II : Généralité sur le Punicagranatum* =====

Introduction	27
I- La description botanique du <i>Punicagranatum</i>.....	27
I-1. Nomenclature.....	27
I-2. Classification botanique.....	27
I-3. Description morphologique	28

I-3.1. Les racines	28
I-3.2. Feuille	28
I-3.3. Les fleurs.....	29
I-3.4. Les étamines	29
I-3.5. Le fruit	29
I-4. Répartition géographique	31
I-4.1. Dans le monde	31
I-4.2. En Algérie.....	31
I-5. Les différentes utilisations de la grenade	31
I-5.1. Utilisation alimentaire.....	31
I-5.2. Utilisation industrielle.....	32
I-5.3. Utilisation médicinale	32
I-5.4. Utilisations de la peau de grenade	32
I-6. Phytochimie de la plante	33
I-6.1. Les Terpènes et stéroïdes	33
I-6.2. Les Phénols et polyphénols.....	34
I-6.3. Les acides phénoliques	35
I-6.4. Les Flavonoïdes	35
I-6.5. Les saponines.....	36
I-6.6. Les tanins	36
I-6.7. Les tanins hydrolysables.....	36
I-6.8. Les tanins condensés.....	36
I-6.9. Les alcaloïdes.....	37
I-7. Composition chimique la grenade.....	38
I-7.1. Composition chimique du fruit	38
I-7.2. Composition chimique de l'écorce de grenade.....	39
II. Les huiles essentielles de la plante	39
II-1. Généralités sur les huiles essentielles	41
II-1.1. Définition.....	41
II-1.2. Utilisation des Huiles	41
II-2. Les propriétés des huiles essentielles.....	42
II-2.1. Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles.....	42
II-2.2. Les propriétés thérapeutique des huiles essentielles	42
II-3. Le mode d'extraction.....	44

II-3.1. La distillation.....	44
II-3.1.1. Hydrodistillation.....	44
II-3.1.2. L'entraînement à la vapeur d'eau.....	45
II-3.1.3. L'hydrodiffusion pulsée.....	46
II-3.1.4. L'extraction par solvants.....	47
II-3.1.5. Extraction par fluide supercritique.....	47
II-3.2. Macération.....	48
===== Chapitre III : Matériel et Méthode =====	
Introduction.....	49
I- Matériel et méthodes.....	49
I-1. Matériel Végétal.....	49
I-1.1. Classification botanique de <i>Punica granatum</i> L.....	49
I-1.2. Criblage photochimique de la <i>punica granatum</i>	50
I-1.2.1. Test des alcaloïdes.....	50
I-1.2.2. Teste des flavonoïdes.....	50
I-1.2.3. Teste des tanins.....	51
I-1.2.4. Teste des saponisides.....	51
I-1.2.5. Teste des stérols non saturés et terpènes.....	52
I-1.2.6. Teste des Anthocyanes.....	52
I-1.2.7. Teste des Leucoanthocyanes.....	53
I-1.2.8. Teste de l'amidon.....	53
I-1.2.9. Teste des glucosides.....	53
I-2. Extraction de l'huile essentielle.....	54
I-2.1. Matériel et produit.....	54
I-2.2. Méthode hydrodistillation.....	54
I-2.3. Extraction liquide-liquide.....	55
I-2.4. Détermination du rendement de l'huile essentielle.....	56
II- Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion.....	58
II-1. Matériau étudié.....	58
II-1.1. Propriétés métallurgiques (Composition chimique).....	58
II-1.2. Propriétés mécanique.....	58
II-2. Préparation des échantillons.....	59
II-2.1. Polissage.....	59

II-2.2. Microscopie optique (MO)	60
II-3. Milieu d'étude	60
II-4. inhibiteur	60
II-5. Etude gravimétrique.....	61

=====ChapitreIV : Résultat Discussion=====

I-Résultats et discussions	63
I-1. Criblage phytochimique.....	63
I- 2.Extraction de l'huile essentielle.....	65
I-2.1. Propriétés organoleptiques de l'huile essentielle.....	65
II- Etude gravimétrique	66
II-1. Observation microscopique de l'acier.....	66
II-2. Teste de concentration.....	67
II-3. Effet du temps d'immersion.....	69
II-3.1. Etude de la corrosion sans de l'inhibiteur	69
II-3.2. Etude de la corrosion avec l'inhibiteur.....	70
II-.3.3. Variation de l'efficacité inhibitrice de.....	71

=====Conclusion générale=====

Conclusion générale	73
----------------------------------	-----------

=====Références bibliographiques=====

Références bibliographiques

Liste de tableaux

Tableaux N°	Page
Tableaux 01 : Les différents types de corrosion localisée	06
Tableaux 02 : Facteur de corrosion	10
Tableaux 03 : Composition chimique des aciers pour pipelines norme API	13
Tableaux 04 : Classification botanique du grenadier	27
Tableaux 05 : Classification des terpènes	34
Tableaux 06 : Composition chimique du fruit de la grenade	38
Tableaux 07 : Taxonomie de <i>Punica granatum</i> L.....	49
Tableaux 08 : Composition chimique d'acier au carbone X60	58
Tableaux 09 : Caractéristiques mécanique de l'X60 selon l'API5L	58
Tableaux 10 : Les propriétés physico-chimiques d'acide chlorhydrique	60
Tableaux 11 : Résultats des tests phytochimiques de la plante du <i>punicagranatum</i>	63
Tableau 12 : De corrosion en fonction des concentrations en inhibiteur	67
Tableau 13 : La vitesse de corrosion du métal X60, sans inhibiteur.....	69
Tableau 14 : La vitesse de corrosion du métal X60, avec l'inhibiteur.....	70
Tableau 15 : l'efficacité inhibitrice de corrosion	71

Liste de figure

Figure N°	Page
Figure 01 : Conditions à réunir pour que la corrosion des armatures se développe	04
Figure 02 : Variation du taux de corrosion en fonction du pH	05
Figure 03 : Corrosion localisée	05
Figure 04 : Propriétés des inhibiteurs.....	17
Figure 05 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	19
Figure 06 : a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique Et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique	21
Figure 07 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	24
Figure 08 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel ...	26
Figure 09 : La grenade	27
Figure 10 : Morphologie du grenadier	28
Figure 11 : le fruit de grenade	29
Figure12 : les graines	30
Figure 13 : l'écorce de grenade	30
Figure 14 : Répartition géographique de la grenade en Afrique	31
Figure 15 : Structure de l'unité d'isoprène.....	34
Figure 16 : la structure de phénol.....	34
Figure 17 : Structure de l'acide caféique	35
Figure 18 : Structure de base des flavonoïdes	35
Figure 19 : Structure de base des tanins condensés	37
Figure 20 : Structure de pyridine.....	37
Figure 21 : Représente l'huile essentielle de grenade	40
Figure 22 : Représente les différentes molécules pour une seule essence	41
Figure 23 : Hydrodistillation ou distillation simple	45
Figure 24 : L'entraînement à la vapeur d'eau	46
Figure 25 : L'hydrodiffusion pulsée	46
Figure 26 : Extraction par fluide supercritique	48
Figure 27 : Détection des alcaloïdes	50

Figure 28 : Détection des flavonoïdes	51
Figure 29 : Détection des tanins	51
Figure 30 : Détection des saponines.....	51
Figure 31 : Détection des stérols non saturés et des terpènes	52
Figure 32 : Détection des anthocyanes.....	52
Figure 33 : Détection des leuco anthocyanes	53
Figure 34 : Détection de l'amidon.....	53
Figure 35 : Détection des glucosides.....	53
Figure 36 : Extraction par hydro distillation	54
Figure 37 : Extraction liquide-liquide	55
Figure 38 : évaporateur rotatif (ou rotavap)	56
Figure 39 : Protocole expérimentale de la méthode hydrotistillation	57
Figure 40 : Forme et dimensions des échantillons en cm	59
Figure 41 : L'échantillon de l'acier x60.....	59
Figure 42 : L'apparence de l'échantillon de métal X60 après la préparation	59
Figure 43 : La polisseuse.....	59
Figure 44 : L'échantillon de l'acier X60 prépare	59
Figure 45 : Microscopie optique	45
Figure 46 : Montage de l'extraction à reflux dans l'eau.....	61
Figure 47 : L'acier X60 dans milieu acide HCl sans inhibiteur.....	62
Figure 48 : L'acier X60 dans milieu acide HCl avec l'inhibiteur.....	62
Figure 59 : Surface de l'acier avant et après immersion.....	66
Figure 50 : l'acier X60 corrosion par piquer.....	67
Figure 51 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations du l'extrait de grenade en milieux acide	68
Figure 52 : Evolution de la perte de masse en fonction des concentrations du l'extrait de grenade en milieux acide.....	68
Figure 53 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction de tempe sans et avec	70
l'inhibiteur en milieux acide HCl.	
Figure 54 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion	71

Les équations

-
- $A_{solide} + B_{gaz} \rightarrow AB_{solide}$ (eq 01)
 - $SO_4^{2-} + 8H^+ \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$ (eq 02)
 - $S^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow FeS$ (eq 03)
 - $A_{solide} + B_{liquide} \rightarrow AB_{solide}$ (eq 04)
 - $M \rightarrow Mn^+ + ne^-$ (eq 05)
 - $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (eq 06)
 - $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (eq 07)
 - $Fe \longrightarrow Fe^{+2} + 2e^-$ (eq 08)
 - $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ (eq 09)
 - $Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{+2} + H_2$ (eq 10)
 - $2 Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2 Na_2SO_4$ (eq 11)
 - $H_2N-NH_2 + O_2 \rightarrow N_2 \uparrow + 2H_2O$ (eq 12)
 - $Org_{(s)} + n H_2O_{ads} \rightarrow Org_{ads} + n H_2O_{(s)}$ (eq 13)
 - $V_{corr} = \frac{\Delta M}{t.s}$ (eq 14)
 - $P \% = \frac{V_{corr} - V_{in}}{V_{corr}} \times 100$ (eq 15)
 - $R_{HE}(\%) = [M'/M] \times 100$ (eq 16)
-

Liste d'abréviations

- API 5L signifie : pipeline.
 - X60 signifie : le grade de l'acier .les autres grades sont, par exemple, A, B, X42, X70.
 - HCl : L'acide chlorhydrique
 - c.f.c : Cubique à face centre.
 - PVD : Dépôt en phase vapeur.
 - CVD : Dépôt en phase chimique.
 - ISO : Organisation Internationale de Normalisation
 - NACE: National Association of Corrosion Engineers.
 - MEB : La Microscopie électronique à balayage.
 - XPS : La Spectroscopie des photoélectrons.
 - C_{inh} : La Concentration en inhibiteur.
 - V_{corr} : La vitesse de corrosion exprimé en mg/cm.min.
 - **P** % : L'efficacité inhibitrice.
 - I_{corr} : La vitesse instantanée de corrosion.
 - E_{corr} : Le potentiel de corrosion.
 - R_p : Les résistances de polarisations.
 - HE : Huile Essentielle.
-

Introduction Générale

Introduction générale

La corrosion d'un métal correspond à une destruction lente, progressive et spontanée des métaux et de leurs alliages. Est l'altération des métaux provoquée par l'action du milieu environnant et consiste plus précisément en un processus spontané d'interface de nature chimique ou électrochimique. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des ouvrages métalliques. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. Ils dépendent du métal envisagé mais aussi très largement de l'environnement dans lequel il est placé (humidité, pH, concentration des ions et gaz présents, présence de bactéries, température,...) [1]

Pour enlever les dépôts indésirables présents sur les surfaces des métaux, les pièces métalliques sont immergées dans des bains acides dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal et la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés au bain de traitement. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et être les moins toxiques possibles. [2]

L'utilisation d'extraits de plantes, comme inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins....) « écologiques », aisément disponibles et renouvelables.

Dans le cadre de ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion du l'acier X60. Selon l'association mondiale de l'acier, il y a plus de 3500 qualités différentes d'acier avec des propriétés physiques, chimiques et environnementales uniques lui permettant d'être associé à de nombreuses applications. Il bénéficie d'une réputation « métal écologique ». La propriété de résistance à la corrosion du l'acier est si importante que près de la moitié de la consommation annuelle du métal est

utilisée comme revêtement protecteur contre la corrosion du fer et des aciers. En raison de diverses applications industrielles et de l'importance économique de l'acier, sa protection contre la corrosion a attiré beaucoup d'attention.^[3]

L'additif testé dans notre étude est un extrait brut de la plante grenade, du nom scientifique "*Punicagranatum*" qui pousse abondamment dans la région de Biskra. Cette plante présente de nombreuses propriétés médicinales et industrielles.

Après la cueillette de la plante et sa mise en condition (séchage, broyage, tamisage, etc.), l'extrait de la plante de *puniagranatum* est obtenu par la méthode à reflux en mettant la poudre sèche dans l'eau distillée et chauffée jusqu'à l'ébullition pendant deux heures. Nous avons choisi la méthode à reflux dans l'eau pour son impact vis-à-vis de l'environnement.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'interaction entre l'extrait de la plante de *puniagranatum* et la surface de l'acier au carbone X60 dans un milieu acide (HCl 1M) à température ambiante.

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

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une présentation générale de la corrosion des métaux et les inhibiteurs de corrosion. Et les méthodes utilisées pour l'évaluation de la corrosion.
- ✓ Le second chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la plante de la grenade «*punicagranatum* » et les huiles essentielles.
- ✓ Le troisième chapitre traite les tests phytochimiques appliqués sur la «*punicagranatum* », et des techniques expérimentales (technique de la perte de masse), ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce mémoire.
- ✓ Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le quatrième chapitre.

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

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Généralité sur la corrosion des métaux

Introduction

La corrosion des métaux est un phénomène de dégradation de ces derniers sous l'influence oxydante de leur environnement. Cette corrosion touche toutes les installations qui comportent des éléments métalliques en contact avec des effluents. ^[4]

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc...) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques.

C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant. ^[5]

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction mécanique. L'acier est constitué de deux éléments au moins, majoritairement le fer puis le carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 1,67 % en masse. C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle «acier». Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux. Les revêtements de surface s'appliquent essentiellement aux pièces d'acier, pour protéger cet acier contre les problèmes de corrosion. ^[4]

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 (inhibiteurs de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, les puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. ^[6]

I- Notions de corrosion des métaux

La corrosion est la destruction chimique ou électrochimique des matériaux métalliques par leur environnement. C'est, en fait, le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate... plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés. On pourrait en conclure que la corrosion étant la manifestation de l'affinité chimique des métaux pour certains éléments constitue une branche de la chimie. Malheureusement ce concept purement chimique ne permet pas d'interpréter bien des phénomènes de corrosion qui font intervenir un certain nombre de facteurs présentant un caractère chimique, électrochimique, métallurgique, mécanique, et agissant souvent simultanément. [7]

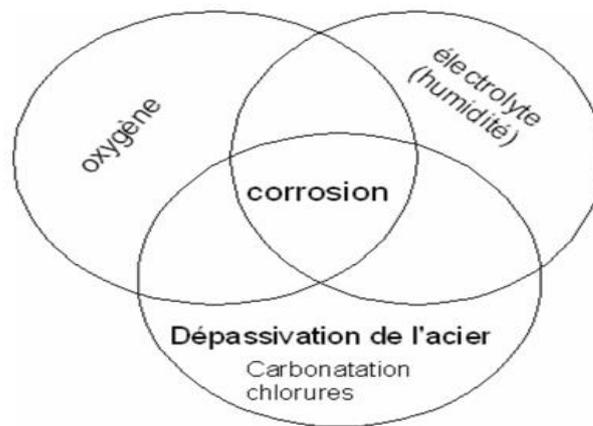


Figure 1 : Conditions à réunir pour que la corrosion des armatures se développe. [7]

I-1. Types de la corrosion

I-1.1. Corrosion Uniforme (généralise)

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides. Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque, qui se mesure soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour. Dans ce mode de corrosion on ne distingue pas, à l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques des lieux anodiques. La corrosion généralisée est la forme la plus répandue et peut être détectée longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de la structure métallique. La vitesse d'écoulement, le pH et la température du milieu ont une influence importante sur le taux de corrosion uniforme (Figure 2).

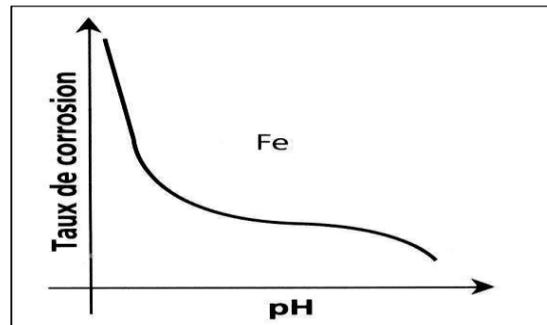


Figure 2 : Variation du taux de corrosion en fonction du pH. [8]

I-1.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique (Figure 3). En effet, pour une perte de poids minimale, ce type de corrosion peut être catastrophique. La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problème que la corrosion uniforme. [8]

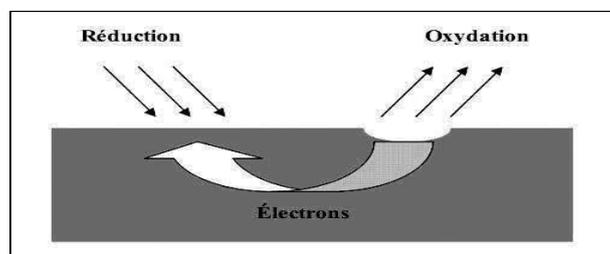
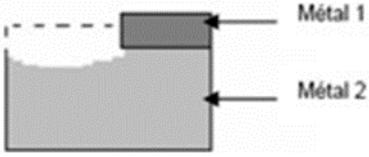
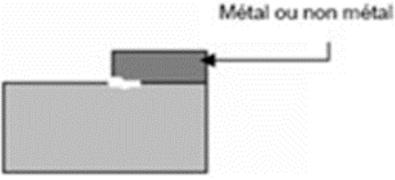
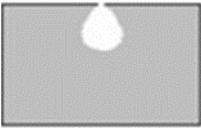
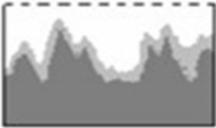
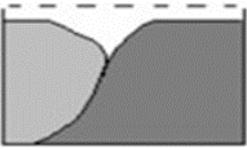
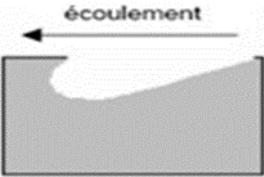
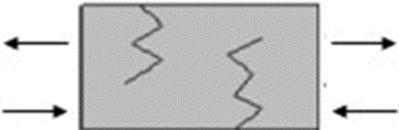


Figure 3 : Corrosion localisée. [8]

Ainsi les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories les plus courants en pratique : le tableau suivante présente les différents types de corrosion localisée

Tableaux 1 : Les différents types de corrosion localisée. [9]

Type de corrosion	Définition
 <p>Corrosion galvanique</p>	<p>qui est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux, la dégradation du métal le moins noble s'intensifie.</p>
 <p>Corrosion caverneuse</p>	<p>qui est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique.</p>
 <p>Corrosion par piqûres</p>	<p>Attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation.</p>
 <p>Corrosion sélective</p>	<p>Un composant d'un alliage (habituellement les plus actifs) est sélectivement enlevé d'un alliage.</p>
 <p>Corrosion intergranulaire</p>	<p>qui est une attaque sélective aux joints de grains, souvent il s'agit des phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.</p>
 <p>Corrosion-érosion</p>	<p>qui est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.</p>

<p>Corrosion sous contrainte</p> 	<p>Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique.</p>
<p>Corrosion fatigue</p> 	<p>La corrosion fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire.</p>

I-2. Classification des différents types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chaque type de corrosion :

I-2.1. Corrosion chimique ou corrosion sèche

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre deux phases l'une est solide (le métal) l'autre est gazeuse. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec un milieu ambiant en absence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique exclue le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique CO_2 et sulfureux SO_2 , hydrogène sulfureux SH_2 etc...) ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO_2 .

On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire. L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, parce que généralement elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme

corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution aqueuse. [10]

I-2.2. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types.

- a. Chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et qui résulte la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.
- b. Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc une dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



- c. Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains composants du milieu ambiant par des bactéries. En résultat il forme des piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène. [10]

I-2.3. Corrosion électrochimique

Le phénomène de cette corrosion est le plus important, elle se manifeste lorsqu'un réactif est liquide ou il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique on a :



En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent à celui de la matrice. C'est à dire les métaux ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des inclusions Oxydes, sulfures etc. Ou bien des régions écrouis donc les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des microcathodes et des microanodes en court-circuit, c'est à dire constituant des couples électriques (piles).

Lorsqu'une électrode composite est immergée dans un électrolyte, ce qu'est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant alimenté par les piles locales.^[11]

I-3. Réactions et facteurs de corrosion

Corrosion des aciers au carbone en milieu acide. L'acier au carbone est la forme la plus rentable du fer pour les applications à grande échelle (l'industrie de pétrole et gaz)^[15].

I-3.1. Réactions de corrosion

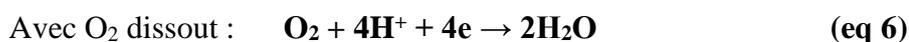
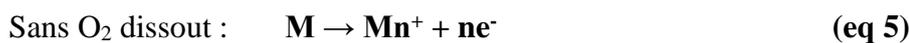
En générale, on peut résumer les réactions de corrosion d'un métal (M) comme suit :
Le métal perd des électrons, c'est la réaction d'oxydation.



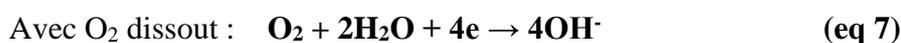
Où n et Mn⁺ sont le nombre de charges et l'ion métallique respectivement. ^[14]

La réaction de réduction dépend du milieu. On peut distinguer deux cas :

• Milieu acide



• Milieu neutre ou basique



I-3.2. Facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs généralement en relation les uns avec les autres de manière complexe pouvant réagir avec un effet de synergie. Ces facteurs sont de deux types : externe et interne et sont résumés dans le **tableau2:** [12]

Tableaux 2 : Facteur de corrosion. [12]

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif. • Teneur en Oxygène, en impuretés en gaz dissous (CO₂, NH₃, H₂S, ...) • Acidité du milieu, salinité, résistivité. • Température, pression. • Présence de bactérie.
Facteurs Métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> • composition d'alliage, hétérogénéités cristallines. • Procédés d'élaboration. • Impuretés dans l'alliage, inclusions. • Traitements thermiques, mécaniques. • Additions protectrices.
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface, défauts de fabrication. • Formes de pièces. • Sollicitations mécaniques. • Emploi d'inhibiteurs. • Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.). • Croûte d'oxydes superficiels. • Force électromotrice extérieure (électrolyse).
facteurs dépendants du temps	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillissement. • Tensions mécaniques internes ou externes. • Température- modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissout. • Modification des revêtements protecteurs. • Apparition d'un dépôt (calcaïque ou autre).

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux paramètres, la température et le pH. Ils ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂. [13]

➤ **Effet de la température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans le quelle se trouve le matériau. [13]

➤ **Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est en fonction de 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 de pH du milieu. [13]

➤ **Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction 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 fixes les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par 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. [13]

➤ **La 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 une influence sur la conductivité du milieu. [13]

I-4. Généralité sur les aciers

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction mécanique. L'acier est constitué de deux éléments au moins, majoritairement le fer puis le carbone dans des proportions comprises entre 0,02 % et 1,67 % en masse. C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle «acier». Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux. ^[14] Les aciers peuvent être classifiés selon :

- La composition, telle que le carbone, faiblement allié, ou les aciers inoxydables... ;
- Les méthodes de fabrication, telles que le four Thomas, processus de base de l'oxygène, ou méthodes de four électrique.
- La méthode de finition, telle que le laminage à chaud ou laminage à froid
- La forme de produit, telle que la barre, le plat, la feuille, la bande, la tuyauterie, ou la forme structurale.
- L'utilisation des désoxydants, telle que l'acier calmé, semi calmé, couvert, ou bordé
- La microstructure, telle que de ferrite, perlitique, et martensitique....
- Le niveau exigé de force, comme indiqué dans des normes d'ASTM
- Le traitement thermique, tel que le recuit, et le traitement thermomécanique. Des systèmes de classification mentionnés ci-dessus, la composition chimique est le plus largement utilisée internationalement et sera soulignée comme suit. ^[15]

I-4.1. Les composants des aciers

Les constituants les plus importants sont le Fer et le Carbone, et les éléments chimiques présents dans l'acier peuvent être classés en trois (03) catégories :

- a. **Les impuretés** : Originellement présentes dans les ingrédients de haut fourneau qui serviront à produire la fonte qui servira à fabriquer l'acier. Ce sont le soufre (S) et le phosphore (P) présent dans le coke mais aussi le plomb (Pb) et l'étain (Sn) qui peuvent être présents dans les aciers de récupération ainsi que nombre d'autres éléments à bas point de fusion comme l'arsenic (As), l'antimoine (Sb).
- b. **Les éléments d'additions** : Des éléments chimiques peuvent être ajoutés pour résister à des sollicitations mécaniques ou chimiques ou une combinaison des deux, les principaux sont le manganèse (Mn), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le molybdène (Mo).

- c. **Les éléments d'accompagnements** : Que l'aciériste utilise en vue de maîtriser les diverses réactions physico-chimiques nécessaires pour obtenir en final un acier conforme à la spécification. C'est le cas d'éléments comme l'aluminium, le silicium, le calcium. [16]

I-4.2. Les aciers des pipelines

Les aciers au carbone sont les plus utilisés dans la construction des pipelines .En raison de leur faible cout, la maitrise des techniques de leur élaboration et leur production ils sont largement employés dans les secteur de l'énergie, comme les plateforme de forage , le transport du pétrole ou du gaz naturel par le biais de gazoducs ou d'oléoducs .Ces aciers sont habituellement de nuances telle que X60, X65, X52, X 70 etc...

Tableau 3 : composition chimique des aciers pour pipelines norme API. [17]

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

I-5. Corrosion des aciers au carbone en milieu acide

L'acier au carbone est la forme la plus rentable du fer pour les applications à grande échelle (exemple : l'industrie de pétrole et gaz). Il est sensible à la corrosion. Selon une étude fédérale en 2003, le coût de la corrosion pour les pipelines de transport peut atteindre 8,6 milliards chaque année. En Algérie la corrosion et le phénomène de dégradation le plus répandu dans la production des hydrocarbures, il est l'origine de la majorité de défaillance des équipements sous pression. Notons aussi que le quart de la production annuelle mondiale d'acier est détruite par la corrosion, environ 5 tonnes d'acier sont détruits par seconde. Dans les équipements de production du gaz brut à HASSI R'mel ce problème se manifeste à l'intérieur et à l'extérieur des équipements de production du gaz brut, qui ne font que retarder les travaux de production, où il est nécessaire de connaître le phénomène de corrosion et ses processus, afin de chercher le moyen le plus efficace de prévention.

I-6. Mécanisme de la corrosion des aciers au carbone en milieu acide

Lorsqu'un acide entre en contact avec l'acier au carbone, une attaque immédiate sur le métal a lieu avec la formation de gaz d'hydrogène et l'ion ferreux, comme le montre les réactions (eq 8) et (eq 9).

a) La réaction anodique (oxydation)



b) La réaction cathodique (réduction)



Donc la corrosion de l'acier au carbone est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal (Fe) et un agent oxydant (H⁺), comme le montre la réaction globale



I-7. Protection contre la corrosion

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ses effets en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est la plupart du temps impossible de modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion pourra être faite. Il est en général plus facile d'agir sur la nature du

métal, par exemple en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans le milieu considéré. Cependant, dans les problèmes de protection contre la corrosion, le facteur économique ne peut être ignoré. L'utilisation de métaux nobles ou d'alliages constitue toujours une solution onéreuse.

Compte tenu, en particulier, des impératifs de sécurité et d'économie, les problèmes de la corrosion sont souvent délicats à résoudre. Le choix des moyens de protection doit être soigneusement analysé. Nous ne citons ici que les principaux procédés applicables à l'anticorrosion. ^[19]

I-7.1. Protection par revêtements

a- Revêtements non métalliques

- ✓ Peintures.
- ✓ Matières plastiques.

b- Revêtements métalliques

- ✓ Immersion dans un bain fondu.
- ✓ Electrolyse.
- ✓ Métallisation au pistolet.
- ✓ Métallisation sous vide.
- ✓ PVD (dépôt en phase vapeur).
- ✓ CVD (dépôt en phase chimique).

I-7.2. Protection électrochimique

- ✓ Protection anodique.
- ✓ Protection cathodique.

I-7.3. Protection par inhibition.

- ✓ Les inhibiteurs organiques.
- ✓ Les inhibiteurs minéraux. ^[19]

II- Généralité sur l’Inhibition de la corrosion

II-1. Historique

Tout comme pour bien 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 papiers traitant de l’inhibition. Dans un article de 1948, 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 l’inhibition dans les domaines de l’aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, des pétroliers.... Les articles publiés durant cette période témoignent d’un grand développement technologique en matière d’inhibition. Durant les quarante 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. [20]

II-2. Définition

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

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une “substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d’aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif”. [21]

La définition d’un inhibiteur de corrosion n’est pas unique. Celle retenue par la “National Association of Corrosion Engineers (NACE)” est la suivante : “un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu’elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ”. [22]

II-3. Propriétés de l'inhibition

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ;
- être stable en présence d'autres constituants ;
- être stable dans le domaine de températures utilisé ;
- être efficace à faible concentration ;
- être efficace dans les conditions d'utilisation ;
- peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser ;
- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement. ^[23]

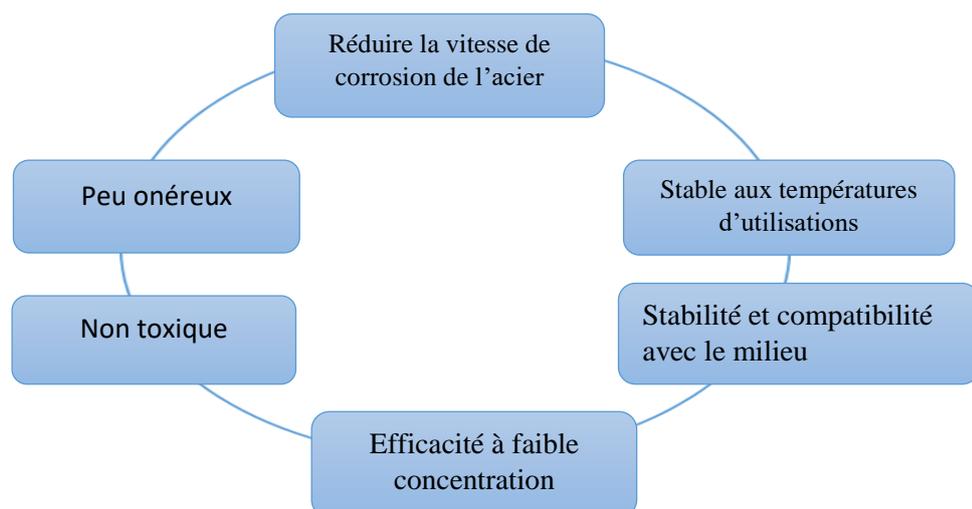


Figure 4 : Propriétés des inhibiteurs. ^[23]

II-4. Nature des molécules de l'inhibiteur

II-4.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. [24] Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- le radical aminé (-NH₂),
- le radical mercapto (-SH),
- le radical hydroxyle (-OH),
- le radical carboxyle (-COOH).

Du fait de leur mode d'action par adsorption, les inhibiteurs organiques peuvent être efficaces même en milieu très acide (PH inférieur à 4) où la corrosion dépend de la décharge de protons hydrogènes à la surface du métal. [25]

II-4.2. Les inhibiteurs minéraux

Ces inhibiteurs sont souvent utilisés en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type xO^{4n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . L'utilisation des inhibiteurs minéraux reste à ce jour limités, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.). [26]

II-5. Les classes d'inhibiteurs

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

- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).^[27]

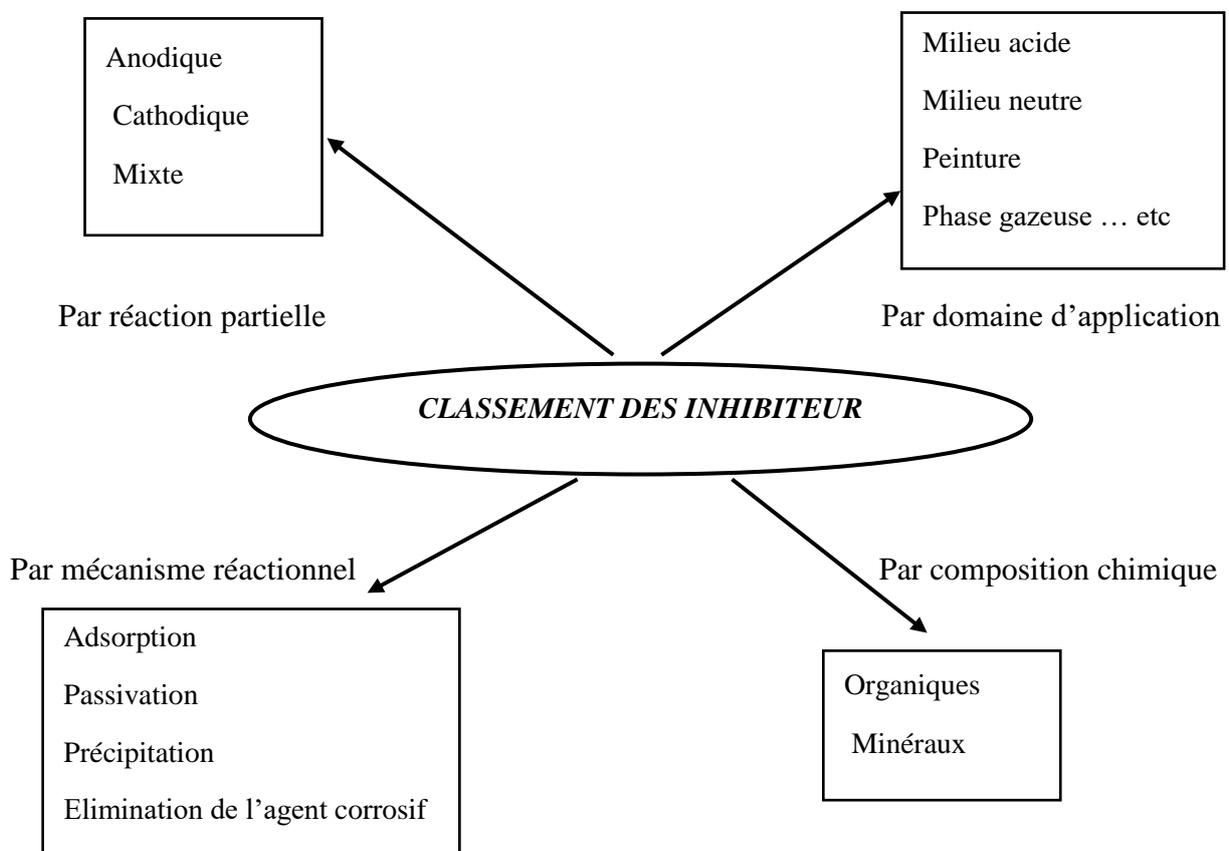


Figure 5 : Classement des inhibiteurs de corrosion. ^[27]

II-6. Domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu. Les inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique des métaux lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger les circuits d'eau de refroidissement.

En milieu organique, les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs sont également utilisés dans les peintures (les pigments inorganiques ou les tannins).

Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets métalliques pendant le transport et le stockage. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. ^[28]

II-7. Influence sur les réactions électrochimiques partielles

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

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

La figure 6 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer.^[29] Quand la corrosion est sous contrôle cathodique (la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes), la surface des cathodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. Même si la quantité d'inhibiteur ajoutée est insuffisante pour recouvrir toutes les cathodes, l'intensité du courant de corrosion diminue (Figure 6.a). Si l'inhibiteur est anodique

(Figure 6.b), la surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, anodique et cathodique, mais il modifie peu le potentiel de corrosion. [29]

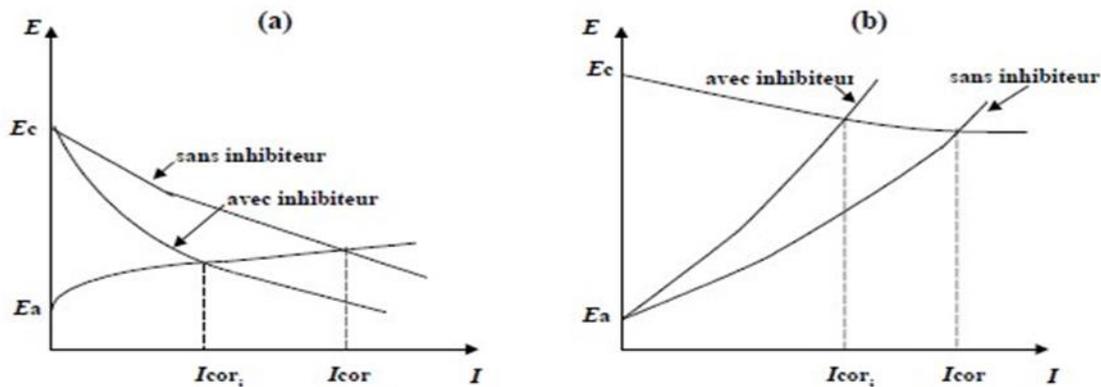


Figure 6 : a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique. [45]

II-8. Mécanismes d'inhibition

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition par : Adsorption, Passivation, Précipitation ou Elimination de l'agent corrosif.

II-8.1. 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. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons.

II-8.2. Les inhibiteurs agissant par passivation

Sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxydes/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se

forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

II-8.3. Les inhibiteurs agissant par précipitation

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formé 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. [30]

II-8.4. Elimination de l'agent corrosif

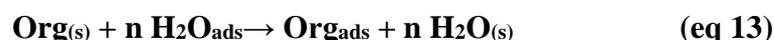
L'inhibition par l'élimination de l'agent corrosif n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée à l'eau préalablement dégazée et dés ionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion. [31]



II-9. Inhibition de la corrosion en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse de corrosion.

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. D'après Bockris, [32] l'adsorption d'une substance organique 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 d'une molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

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 (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS).

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances. [33]

II-10. Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_3^{2-}$ (phosphonate)...

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (Figure 7).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage : cf. Figure 7).

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

- ✓ L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution.
- ✓ L'influence exercée par le poids moléculaire.
- ✓ L'importance de la configuration moléculaire. [34]

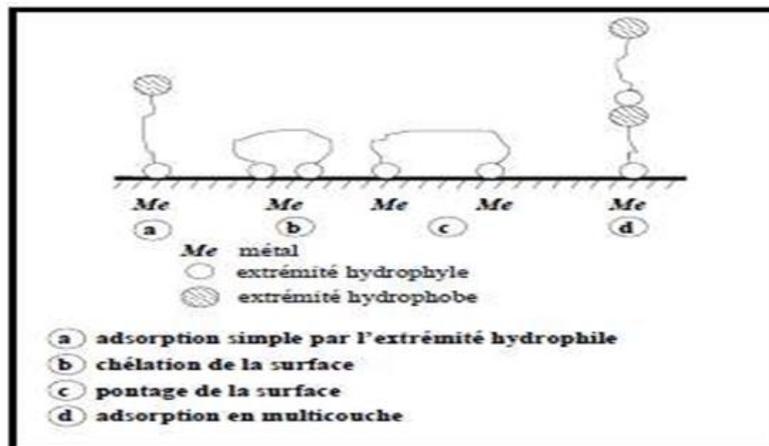


Figure 7 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique. [34]

II-11. Les méthodes d'évaluation de la corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale. Ces méthodes peuvent être électrochimiques ou gravimétrique. Parmi ces méthodes on peut citer :

II-11.1. La méthode gravimétrie

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

Elle consiste à exposer des échantillons de surface (s) dans un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps (t), et à mesurer la différence de masse ΔM des échantillons avant et après chaque essai.

a- La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta M}{t.s} \quad (\text{eq14})$$

V_{corr} peut être exprimé en (g/cm².jour).

$\Delta M = M_i - M_f$ perte de masse exprimée en g.

S : surface de l'échantillon exposé en cm².

t : temps d'immersion en jour.

b- L'efficacité inhibitrice est mesurée par la relation suivante :

$$P \% = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{inh}}}{V_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{eq15})$$

Où V_{corr} et V_{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur. [35]

II-11.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion selon les courbes de polarisation :

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact de l'électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, les résistances de

polarisations (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques (I_{corr} , E_{corr}) une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel

(Figure 8) . [36]

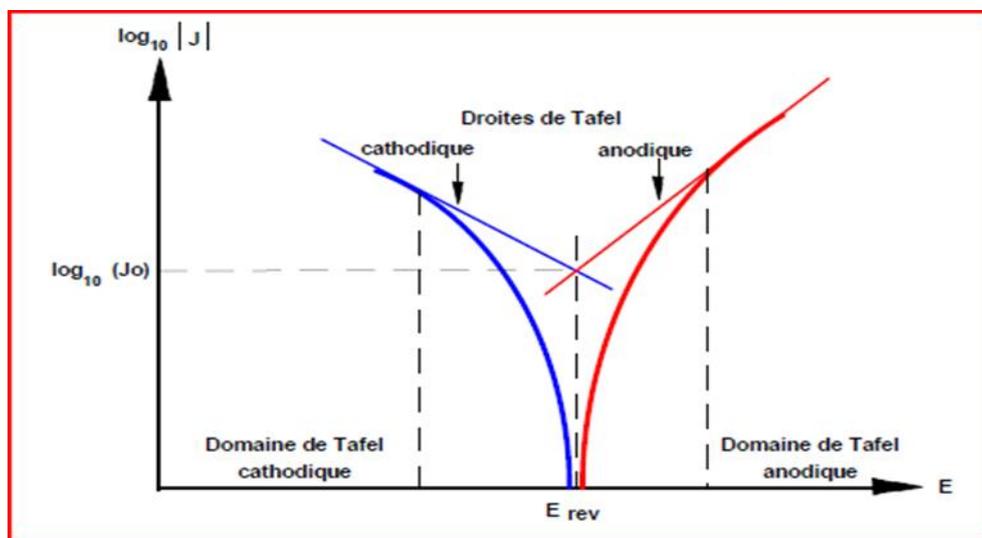


Figure 8 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel. [36]

Chapitre II

Généralité sur le Punicagranatum

Introduction

Le grenadier est un petit arbre à port arbustif des régions méditerranéennes qui peut atteindre 6 m de haut. Ses fleurs rouge vif mesurent 3 cm de diamètre. Ses fruits, les grenades, contiennent en moyenne 600 graines pulpeuses. La grenade est une grosse baie ronde, de la taille d'une grosse orange, à écorce dure et coriace, de couleur rouge ou jaune beige, qui renferme de nombreux pépins de couleur rose à rouge. Seuls ses pépins sont comestibles, soit environ la moitié du fruit. Dans chaque pépin, la graine est enrobée d'une pulpe gélatineuse de chair rouge transparente, sucrée chez les variétés améliorées, sinon d'un goût plutôt âcre. ^[37]

I- La description botanique du *Punicagranatum*

I-1. Nomenclature ^[38]

Nom scientifique : *Punicagranatum L*

Nom français : grenadier

Nom anglais : pomegranate

Nom espagnol : Granada

Nom italien : Melograno

Nom arabe : Romane (الرمان)



Figure 9 : La grenade. ^[39]

I-2. Classification botanique

Le *Punicagranatum* a été décrit par Linné et introduit dans sa classification en 1753. Cette classification encore adoptée est décrite dans le Tableau 4 ^[40]

Tableau 4 : Classification botanique du grenadier. ^[40]

Embranchement	Spermaphytes
Sous embranchement	Angiospermes
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Myrtales
Famille	Punicaceae (Lythraceae)
Genre	Punica
Espèce	<i>Punicagranatum</i>

I-3. Description morphologique

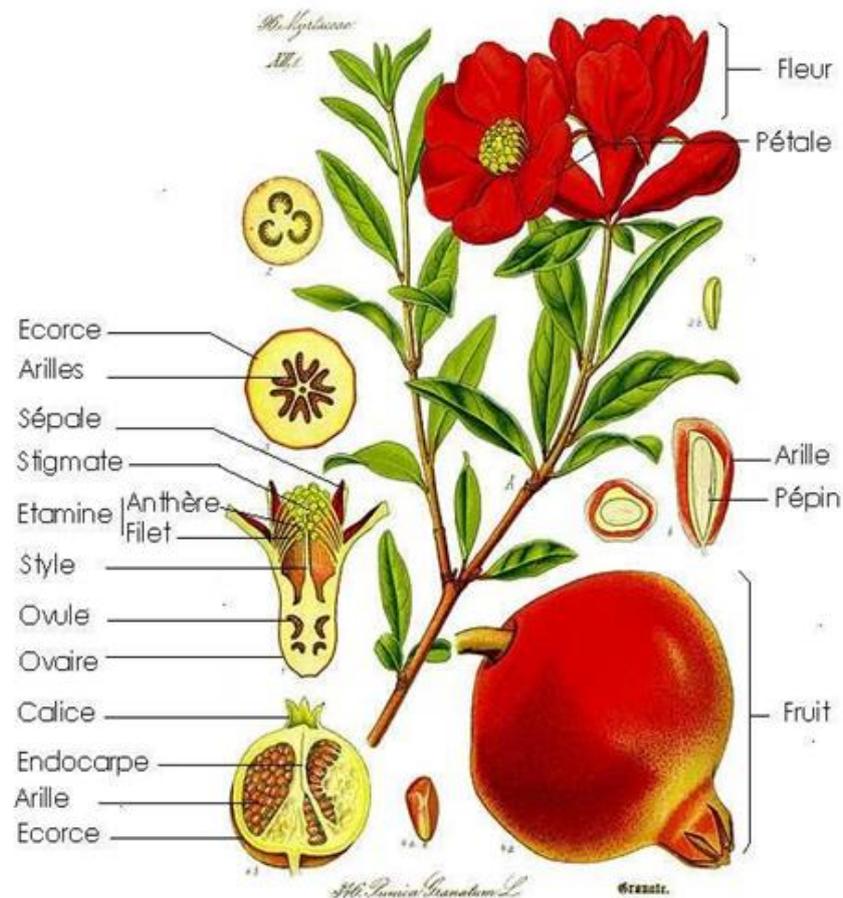


Figure 10 : Morphologie du grenadier. [38]

I-3.1. Les racines

Système racinaire en général plutôt de surface (60 cm), très fasciculé, mais peut s'adapter selon les conditions de sol. [41]

I-3.2. Feuille

Les feuilles du grenadier sont caduques, opposées, et disposées sur les rejets comme ils peuvent être en touffes sur les pousses courtes, glabres sur les deux faces. Caractérisées par la couleur verte foncé de la face supérieure et à nervure médiane nettement déprimée. La face inférieure, vert clair, montre une nervure médiane très saillante. [42]

Ces feuilles entières, brillantes, lancéolées, assez coriaces, présentent un limbe elliptique allongé, de 3 à 8 cm de long. De sommet obtus ou allongé, munies d'un court pétiole rougeâtre. [43]

I-3.3. Les fleurs

Les fleurs du grenadier portent également le nom de balaustes. Elles sont très ornementales. [44]

Les fleurs rouge pourpre ou grenat, d'aspect froissé, portées par un court pédoncule, solitaires à l'aisselle des feuilles ou réunies par groupe de deux ou trois au sommet des branches, s'ouvrent de mai à juillet.[45] Les fleurs du grenadier sont actinomorphes et hermaphrodites. [46]

Les fleurs sèches sont sans odeur. Elles ont une saveur âpre et astringente et donnent à la salive une teinte violacée. [44]

I-3.4. Les étamines

Les étamines, libres et très nombreuses, tapissent la paroi interne du réceptacle floral, à partir de la corolle.

Ces étamines ont des anthères biloculaires. Elles sont introrses, versatiles et à déhiscence longitudinale. [46]

I-3.5. Le fruit



Figure 11 : le fruit de grenade. [47]

a- La baie

Le fruit du grenadier est une baie ronde à écorce dur, sa taille est d'une pomme ou d'une orange, son diamètre varie entre de 2 à 12 cm. [48]

Divisée en neuf loges dont les cloisons membraneuses partent du réceptacle et renferment des semences entourées d'une pulpe succulente, ordinairement rougeâtre. [49] Et selon la variété sa couleur diffère, blanc jaunâtre, jaune foncé, violet foncé ou rarement noir.

A maturité le fruit est facilement identifiable par le reste du calice qui lui surmonte, formant une couronne dentée. [50]

La grenade présente une placentation hétérogène. Après fécondation de la fleur, l'accroissement du tube du calice porte les carpelles externes au-dessus des autres, et le fruit se trouve composé de deux rangées de loges superposées, de telle sorte que dans la rangée inférieure la placentation est axile, tandis qu'elle est pariétale dans la rangée supérieure. [51]

b- Les graines

C'est la partie comestible du fruit. Cette baie renferme de nombreuses graines contenues dans des loges, séparées par des cloisons ténues et membraneuses. Toutes ces graines possèdent un mésocarpe charnu et gélatineux, acidulé et sucré. [52]

Composé d'un tégument externe pulpeux et très succulent, et un tégument interne dur et coriace, courtement funicules, deviennent plus ou moins anguleuses par compression réciproque. [46]



Figure 12 : les graines. [46]

c- L'écorce du fruit

L'écorce du fruit du grenadier ou autrement appelé malicorium, il s'agit de la partie externe et dure du fruit. La couleur de la face extérieure dépend de la variété, brillants, la face intérieure généralement jaunâtre, concave, portant l'empreinte des graines qui y étaient appliquées, de saveur amère et astringente. [44]



Figure 13 : l'écorce de grenade. [44]

I-4. Répartition géographique

I-4.1. Dans le monde

La *Punicagranatum* est beaucoup cultivée dans le bassin méditerranéen (Espagne, Italie, Grèce, Algérie, Tunisie et Marocetc.) De même en Amérique, On le rencontre déjà plus rarement dans le midi de la France, au Portugal, et en Bulgarie. [53]

I-4.2. En Algérie

Le grenadier est répandu dans toute l'Algérie et souvent subspontané dans le Tell Algéro- constantinois. [54]

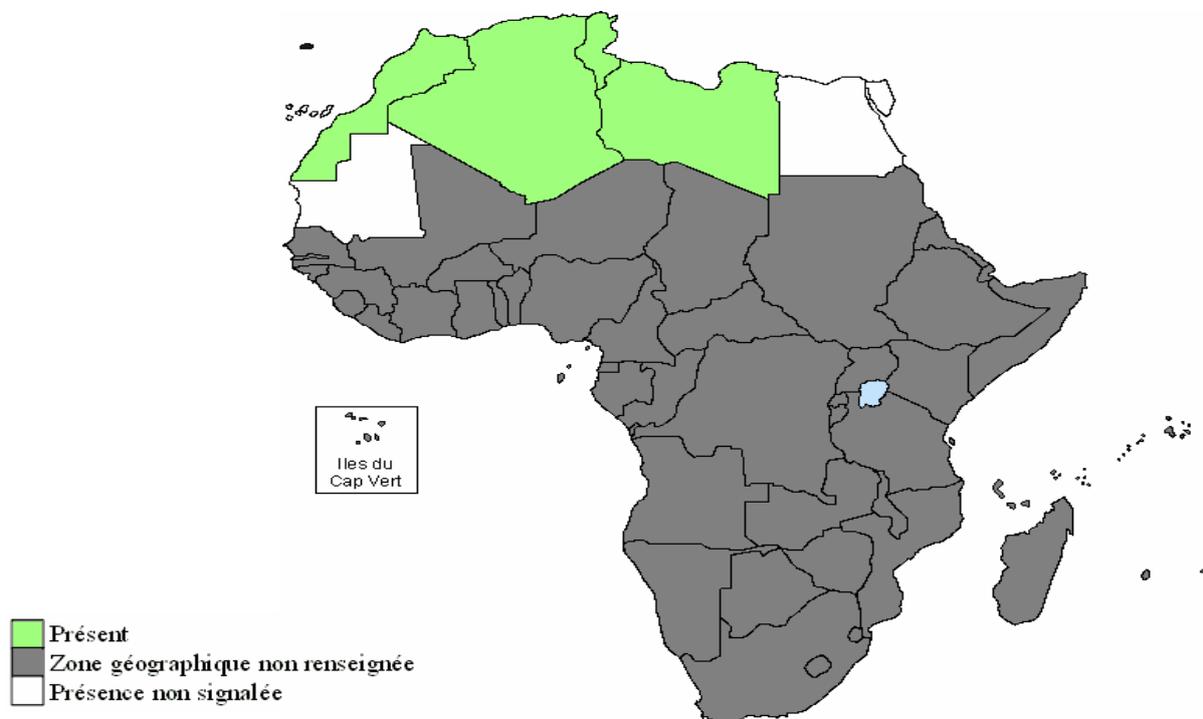


Figure 14 : Répartition géographique de la grenade en Afrique. [55]

I-5. Les différentes utilisations de la grenade

I-5.1. Utilisation alimentaire

La partie comestible de la grenade constitue environ 52% du poids du fruit. Les grenades sont consommées de préférence fraîches ou en jus de grenadine rafraîchissant. La

teneur en jus se situe autour de 35 à 50 ml/100 g de graines. C'est un fruit riche en vitamine C et en éléments minéraux. Dans certains pays, comme l'Iran, le jus de grenade est une boisson très populaire. ^[56]

I-5.2. Utilisation industrielle

1. Tannage du cuir

Toutes les parties de l'arbre ont été utilisées comme sources de tannins lors du tannage des peaux. L'écorce du tronc contient 10 à 25% de tanins et était autrefois très utilisée dans la production du cuir au Maroc. L'écorce des racines contient 28% de tanins, les feuilles 11%, et l'écorce du fruit 26%. ^[56]

2. Teinture

Et colorant L'écorce du fruit et les fleurs sont utilisées pour teindre le textile. L'écorce de la grenade, a été utilisée en Inde comme une teinture depuis les temps les plus anciens. ^[57] De l'encre a été produit à partir des feuilles en les macérant dans du vinaigre. ^[56]

I-5.3. Utilisation médicinale

Le grenadier, qui dit-on a fleuri dans le Jardin d'Eden, a été largement utilisé en médecine traditionnelle dans de nombreuses cultures. La grenade est considérée comme un fruit complet dans le Coran. L'ancienne science médicinale indienne Ayurveda la identifiée comme une plante médicinale. ^[58] Dans le monde, la plus célèbre utilisation a été celle d'un vermifuge ou agent ténicide, tueur et expulseur des vers intestinaux. Les alcaloïdes contenus dans les racines, l'écorce de l'arbre et l'écorce du fruit induisent le relâchement du ténia et de son emprise sur la paroi intestinale, ce qui facilite son expulsion. ^[59] L'écorce de grenade, les racines et les feuilles ont été utilisées en décoction pour traiter les diarrhées, les troubles digestifs et stopper les hémorragies. Les fleurs séchées sont utilisées pour guérir les bronchites et les inflammations buccales.

D'autres utilisations ont été mentionnées dans la littérature : empêcher la fécondation et avorter, traitement des morsures de serpent, du diabète, de la lèpre et des brûlures. ^[58]

I-5.4. Utilisations de la peau de grenade

L'écorce de grenade est employée en médecine humaine pour le traitement de maladies diverses, tels que les maladies de la peau, les vers parasites, les ulcères, la fièvre, les diarrhées. Et les infections microbiennes.

Ces dernières années, le grenadier a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches scientifiques qui ont démontré ses effets antimicrobiens, antioxydants et même anti-cancers.^[60]

I-6. Phytochimie de la plante

Les plantes produisent un grand nombre de composés, dont, il n'y a pas très longtemps, on ne connaissait pas le rôle pour la plante. Ces composés ne sont pas produits directement lors de la photosynthèse mais résultent de réactions chimiques ultérieures, d'où le nom de métabolites secondaires. Des découvertes récentes ont montré que bon nombre d'entre eux ont un rôle défensif pour les plantes. Ils ont des intérêts multiples mis à profit dans l'industrie : en alimentation, en cosmétologie et en dermatopharmacie. Ils se sont surtout illustrés en thérapeutique et dépassent actuellement 100 000 substances identifiées.

Parmi eux : les composés phénoliques, les alcaloïdes et les terpènes. Ces composés se trouvent dans toutes les parties des plantes mais ils sont distribués selon leurs rôles défensives, Cette distribution varie d'une plante à l'autre. ^[61]

I-6.1. Les Terpènes et stéroïdes

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

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

Ils sont formés de l'assemblage d'un nombre entier d'unités penta carbonées ramifiées dérivées du 2-méthyle butadiène, appelées unités isopréniques (C₅H₈)_n. Ces squelettes peuvent être arrangés de façon linéaire ou bien former des anneaux. De ce fait une classification rationnelle, basée sur ce nombre qu'ils renferment, est possible. ^[62]

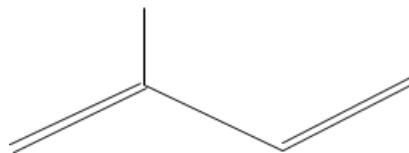


Figure 15 : Structure de l'unité d'isoprène. [62]

Le tableau suivant représente les différentes Class des terpènes.

Tableau 5 : Classification des terpènes. [62]

Mono terpènes	C10
Sesquiterpènes	C15
Di terpènes	C20
Ses terpènes	C25
Tri terpènes et Stéroïdes	C30
Tétras terpènes	C40
Poly terpènes	$(C_{10})_n$ avec $n > 8$

I-6.2. Les Phénols et polyphénols

Les composés phénoliques regroupent un vaste ensemble de plus de 8000 molécules, divisé en une dizaine de classes chimiques, qui présentent tous un point commun : la présence dans leur structure d'au moins un cycle aromatique à 6 carbones, lui-même porteur d'un nombre variable de fonctions hydroxyles OH. [62]

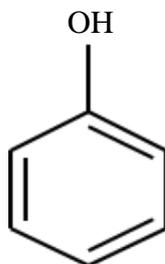


Figure 16 : la structure de phénol. [62]

Les polyphénols peuvent être divisés en différents groupes selon leur nombre de cycle phénol ainsi que des éléments de structure qui lient leurs anneaux les uns aux autres. [62]

I-6.3. Les acides phénoliques

Les acides phénoliques sont présents en abondance dans les aliments et divisés en deux classes : les dérivés de l'acide benzoïque et les dérivés de l'acide cinnamique, les acides hydroxycinnamiques sont plus fréquents que les acides hydroxybenzoïques et comprennent essentiellement l'acide p-coumarique, caféique, férulique et sinapique. [62]

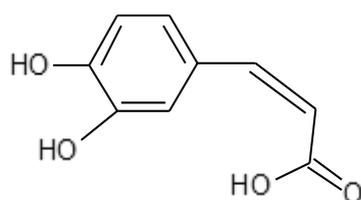


Figure 17 : Structure de l'acide caféique. [62]

I-6.4. Les Flavonoïdes

Les flavonoïdes représentent une classe de métabolites secondaires largement répandus dans le règne végétal. Ce sont des pigments quasiment universels des végétaux qui sont en partie responsables de la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles. [62]

Flavonoïde, est un terme générique pour des composés basés sur un squelette à 15 atomes de carbone qui fait de deux cycles phényles C₆, les cycles A et B, connectés par un pont à trois carbones (structure en C₆-C₃-C₆). Ce dernier est situé entre les cycles A et B est communément cyclisé pour former le cycle C (cycle centrale). Les atomes de carbone dans les cycles C et A sont numérotés de 2 à 8, et dans le cycle B de 2' à 6' (Figure ci-dessous) [62]

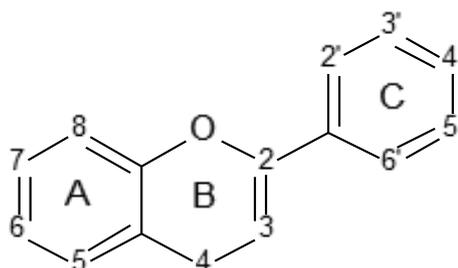


Figure 18 : Structure de base des flavonoïdes. [33]

Dans la nature, les flavonoïdes sont généralement glycosylés, ces sucres ainsi que les groupes hydroxyles augmentent leur solubilité dans l'eau, d'autres substitutions telles que les méthyles et l'isopentyls, rendent les flavonoïdes lipophiles. [62]

I-6.5. Les saponines

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

Comme définition, on dirait qu'une saponine est un glycoside de stéroïde ou de triterpène. Ainsi on distingue fondamentalement, les saponines stéroïdiques et les saponines tri-terpéniques dérivant tous deux, biosynthétiquement de l'oxydosqualène. Ils manifestent des propriétés hémolytiques, antimicrobiennes, insecticides, molluscicides, anti-inflammatoires et antalgiques. ^[62]

I-6.6. Les tanins

Bate-Smith et Swain ont défini les tanins comme étant des composés phénoliques solubles dans l'eau, de poids moléculaire compris entre 500 et 3000 Dalton, et ayant, outre les propriétés habituelles des phénols, la capacité de précipiter les alcaloïdes, la gélatine et autres protéines.

Chez les végétaux supérieurs on distingue deux groupes de tanins de structures différentes : les tanins hydrolysables et les tanins non hydrolysables, ou tanins condensés.

I-6.7. Les tanins hydrolysables

Les tanins hydrolysables sont des esters de glucose, c'est à dire un noyau central de glucose sur lequel se fixe, au moyen d'une liaison ester, des acides (acide gallique pour le groupe des gallos tanins, et acide ellagique pour le groupe des ellagitanins). Leur hydrolyse, par des acides, des bases ou certaines enzymes, libère le glucose ainsi que les acides gallique ou phénolique liés. ^[62]

I-6.8. Les tanins condensés

De structure plus complexe, les tanins condensés (proanthocyanidines) sont de loin les tanins les plus largement rencontrés dans les plantes vasculaires, des dicotylédones aux plantes plus primitives, fougères et gymnospermes. Les proanthocyanidines sont des polymères de flavan-3-oles (Catéchine) et de flavan-3,4-dioles (leucoanthocyanidines), ou un mélange des deux.

Les chaînes de polymères comptent de 2 à 20 unités environ, et il existe de nombreuses hydroxylations possibles en différents endroits de chaque monomère. Cette diversité structurale explique les variations d'activité biologique. [62]

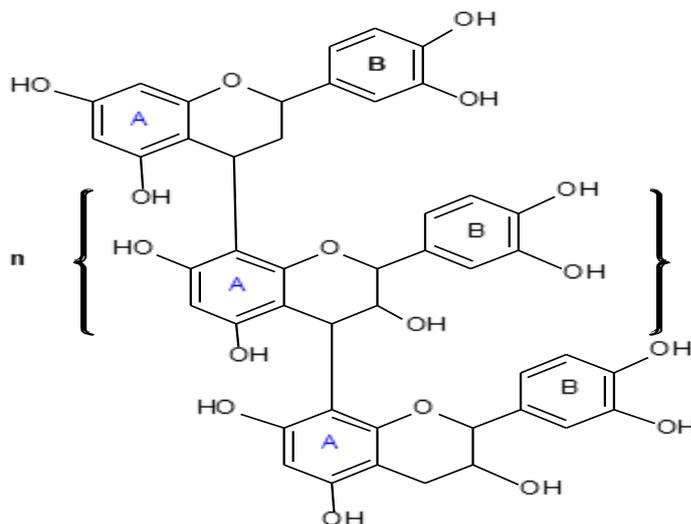


Figure 19 : Structure de base des tanins condensés. [62]

I-6.9. Les alcaloïdes

Les alcaloïdes sont des substances organiques d'origine naturelle, le plus souvent végétales, azotés, basiques, douées, à faible dose, de propriétés pharmacologiques marquées. [62]

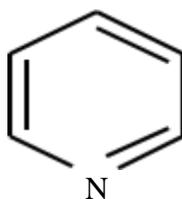


Figure 20 : Structure de pyridine. [62]

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

Les propriétés toxiques ou médicamenteuses des alcaloïdes font de ce groupe des métabolites secondaires d'un intérêt particulier. Au niveau du système nerveux central ils

agissent comme dépresseurs (morphine, scopolamine) ou comme stimulants (caféine, strychnine,...). Au niveau du système nerveux autonome comme sympathomimétiques (éphédrine), anticholinergiques (atropine). Certains jouent le rôle d'anesthésiques locaux (cocaïne), d'antipaludiques (quinine). [62]

I-7. Composition chimique la grenade

I-7.1. Composition chimique du fruit

La composition chimique des fruits de la grenade est donnée dans le tableau 6 :

Tableau 6 : Composition chimique du fruit de la grenade. [63]

Partie du fruit	Composition
<p>La peau de la grenade (<i>Malicorium</i>)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Acides hydroxybenzoïques : l'acide gallique et l'acide ellagique, • Acides hydroxycinnamiques, • Dérivés de flavones : molécules de coloration jaune, • Anthocyanidines : responsables de la couleur rouge des grenades, • Nombreux ellagitanins : tels que la punicaline, la punicalagine, la corilagine, la granatine A et lagranatine B, • Ces tanins représentent jusqu'à 28% de la peau du fruit, • La pelletière pourrait aussi se trouver dans la peau de la grenade,
<p>Le jus de grenade</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Sucres : tels que le glucose, le fructose et le saccharose, • Acides organiques : l'acide citrique, l'acide ascorbique, l'acide gallique et l'acide ellagique, • Acides aminés : la valine, proline et méthionine, • Flavanols et indole-amines : la tryptamine, la sérotonine, • Anthocyanines : puissantes molécules antioxydants, fournissant au jus de grenade sa couleur rouge, augmente jusqu'à maturité du fruit, et diminue après la pression du fruit.

Les graines	<ul style="list-style-type: none"> • Huile : qui se compose : <ul style="list-style-type: none"> - Acides gras insaturés (80%) : l'acide punique, les acides oléiques et linoléiques et d'autres acides, - Acides gras saturés : les acides palmitique et stéarique, • Hormones stéroïdiennes, Nombreux stérols : le cholestérol.
-------------	--

I-7.2. Composition chimique de l'écorce de grenade

L'écorce de grenade est une source très importante de composés bioactifs tels les polyphénols, les flavonoïdes, les ellagitannins (28% de l'épiderme du fruit), les proanthocyanidines et les minéraux, essentiellement du potassium, de l'azote, du calcium, du phosphore, du magnésium et du sodium. L'écorce de grenade se compose également, d'acides gras, de catéchines, de quercétines et de rutines. Toutefois, les flavonoïdes et les tanins sont plus abondants dans l'écorce de fruit sauvage que dans celle des plantes cultivées.^[43] En outre, l'écorce du fruit contient également deux importants acides hydroxybenzoïques, l'acide gallique et l'acide ellagique, Elle renferme aussi des molécules de coloration jaunes et des anthocyanidines ; responsables de la couleur rouge des grenades. Cette composition lui a conféré plusieurs propriétés aussi bien dans le domaine médical que le domaine agroalimentaire. ^[64]

II. Les huiles essentielles de la plante

La grenade, contient du CO₂, et est riche en vitamines C, E, B6. Grâce à l'extraction du fruit et surtout des graines et L'écorce, on obtient une huile de couleur jaune et visqueuse.

Naturellement riche en actifs anti-oxydants (polyphénols solubles, tanins, anthocyanes, tocophérol), ces molécules empêchent l'oxydation de certaines substances chimiques. Elles jouent un rôle de rempart protecteur. Voyons les nombreux avantages ainsi que les différentes utilisations de ce fruit et de cette huile rare et précieuse. L'huile de grenade une huile culte :

Cette huile épaisse à l'odeur légère, ronde et sucrée va vous surprendre. Un véritable trésor de Méditerranée, cette huile lutte contre le vieillissement de la peau abîmée par le soleil

et la pollution extérieure : tabac, pollution de l'air... Elle active le renouvellement cellulaire, améliore l'élasticité de la peau et régénère l'épiderme. [65]

Une étude récente a démontrée L'extrait de la peau de grenade à des Concentrations de 800 à 850 ppm, a une efficacité de stabilisation comparable aux antioxydants synthétiques classiques, à savoir le BHT à sa limite légale (200 ppm). [66]



Figure 21 : Représente l'huile essentielle de grenade. [67]

II-1. Généralités sur les huiles essentielles

II-1.1. Définition

Une huile essentielle ou « essence végétale » est l'essence volatile extraite de la plante par distillation. Il s'agit d'une substance complexe qui contient des molécules aromatiques dont l'action bénéfique sur la santé est étudiée et mise en pratique par l'aromathérapie. Les HE combinent des molécules très variées (en moyenne une centaine de molécules différentes pour une seule essence : terpènes, cétones, alcools, esters, aldéhydes...).



Figure 22 : Représente les différentes molécules pour une seule essence. [68]

Elles sont obtenues par distillation à la vapeur d'eau ou distillation à sec ou extraction mécanique. Dans ce dernier cas, une certaine ambiguïté existe sur la dénomination d'huile essentielle. Selon l'AFNOR, il faut utiliser le terme d'essence alors que la Pharmacopée française et la Pharmacopée européenne utilisent le terme d'huile essentielle. Le terme d'huile essentielle a été retenu par les spécialistes en pharmacognosie. [68]

II-1.2. Utilisation des Huiles

Composition : L'huile de Pépins de Grenade est particulièrement riche en Acide alpha punicique (oméga-5) env. 60%, un puissant antioxydant.

Autres composants : Vitamines (E et F), acides gras : Acide oléique env. 12%, Acide linoléique (oméga-6) env. 14%, Acide oléique, Acide palmitique env. 4%, Acide stéarique env. 3%.

L'huile végétale de Graines de Grenade est une huile précieuse qui convient particulièrement aux peaux sèches, fragiles et matures. Elle active le renouvellement

cellulaire, améliore l'élasticité de la peau et régénère l'épiderme. On peut l'appliquer pure en cures (peaux sèches, irritées, abîmées). Elle est recommandée en cas de dermatites et représente un excellent soin après-soleil. Pendant la saison hivernale elle permet de protéger la peau contre les agressions du froid et de la régénérer en soin de nuit. [69]

II-2. Les propriétés des huiles essentielles

II-2.1. Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles

- Liquides à température ambiante.
- Les huiles essentielles sont volatiles et entraînable à la vapeur d'eau.
- Elles sont généralement incolores ou jaune pâle.
- Leur densité est généralement < 1 sauf exception (HE de sassafras, de girofle, ou de cannelle) - Indice de réfraction souvent élevé et sont douées de pouvoir rotatoire.
- Peu solubles dans l'eau (odeur = eau distillée florale), elles sont solubles dans les alcools de titres élevés, solubles dans les huiles fixes et la plupart des solvants organiques apolaires.
- Elles sont altérables, sensibles à l'oxydation. Elles ont tendance à se polymériser en donnant des produits résineux. [70]

II-2.2. Les propriétés thérapeutiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles possèdent de nombreuses propriétés.

1 -Anti-infectieuses

➤ Antibactériennes

Les molécules aromatiques possédant l'activité antibactérienne la plus importante sont les phénols contenus par exemple dans l'huile essentielle de clou de girofle.

➤ Antivirales

Les virus sont assez sensibles aux huiles essentielles à phénol et à monoterpénol. Plus d'une dizaine d'huiles essentielles possèdent des propriétés antivirales. Nous pouvons citer l'huile essentielle de Ravintsara, l'huile essentielle de Bois de Hô, ou l'huile essentielle de Cannelle de Ceylan.

➤ **Antifongiques**

Les huiles essentielles utilisées pour leurs propriétés antifongiques sont les mêmes que celles citées précédemment cependant la durée du traitement sera plus longue.

Par exemple, les huiles essentielles de Cannelle, de Clou de girofle ou de Niaouli sont des antifongiques.

➤ **Antiparasitaires**

Les molécules aromatiques possédant des phénols ont une action puissante contre les parasites. Le thym à linalol, la sarriette des montagnes sont d'excellentes huiles essentielles antiparasitaires.

➤ **Antiseptiques**

Les propriétés antiseptiques et désinfectantes sont souvent retrouvées dans les huiles essentielles possédant des fonctions aldéhydes ou des terpènes comme l'huile essentielle d'*Eucalyptus radiata*.

➤ **Insecticides**

Certaines huiles essentielles sont insectifuges ou insecticides comme celles possédant des fonctions aldéhydes comme le citronnellal contenu dans l'*Eucalyptus citronné* ou la citronnelle.

2- Anti-inflammatoires

Les huiles essentielles possédant des aldéhydes ont des propriétés actives contre l'inflammation par voie interne comme l'huile essentielle de Gingembre.

3- Régulatrices du système nerveux

➤ **Antispasmodiques**

Les huiles essentielles possédant des esters ou des éthers possèdent une action sur les spasmes des muscles lisses ou striés comme l'huile essentielle d'*Hélichryse*.

➤ **Calmantes, anxiolytiques**

Les aldéhydes type citrals contenu par exemple dans l'huile essentielle de *Mélicse* ou celle de *Verveine citronnée* favorisent la détente et le sommeil.

➤ **Analgésiques, antalgiques**

Les huiles essentielles les plus connues pour leur action antalgiques sont les huiles essentielles d'*Eucalyptus citronné*, de *Gingembre*, de *Lavande vraie*.

4- Drainantes respiratoires

➤ Expectorantes

Les huiles essentielles riches en oxyde (1, 8 cinéole) comme l'huile essentielle d'Eucalyptus globulus ou de Romarin agissent sur les glandes bronchiques et sur les cils de la muqueuse bronchique.

➤ Fluidifiantes

Les huiles essentielles possédant des cétones (comme la verbénone contenu dans l'huile essentielle de Romarin) ont une action mucolytique en dissolvant les sécrétions accumulées au niveau de la muqueuse.

5- Digestives

Les huiles essentielles de cumin (avec la molécule de cuminal), d'anis étoilé ou par exemple d'estragon ont une action digestive et apéritive. Elles permettent la stimulation de la sécrétion des sucs digestifs. L'huile essentielle de menthe poivrée atténue les nausées.

6-Cicatrisantes

Les huiles essentielles cicatrisantes sont les huiles essentielles de Ciste (*Cistus ladaniferus*), de Lavande vraie (*Lavan du lavera*), d'Immortelle (*Helichrysum italicum*), de Myrrhe (*Commiphora myrrha*). On utilise souvent un mélange de plusieurs huiles essentielles cicatrisantes avec une huile végétale comme l'huile d'amande douce. [71]

II-3. Le mode d'extraction

II-3.1. La distillation

La technique d'extraction des huiles essentielles utilisant l'entraînement des substances aromatique grâce à la vapeur d'eau. il existe précisément trois différents procédés utilisant ce principe : l'hydro distillation, l'hydro diffusion et l'entraînement à la vapeur d'eau.

II-3.1.1. Hydrodistillation

C'est un procédé d'extraction parmi les plus anciens, apporté par les Arabes au IXe siècle. Cette technique est très proche de la distillation à vapeur saturée. La seule grande différence est que la plante aromatique (entière ou broyée) est directement immergée dans un alambic rempli d'eau. Ce mélange est ensuite porté à ébullition. Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide et l'HE se sépare de l'eau par différence de densité. On

obtient également un hydrolat aromatique. Cette méthode protège les huiles jusqu'à un certain point, dans la mesure où le fluide environnant agit comme barrière contre la surchauffe.

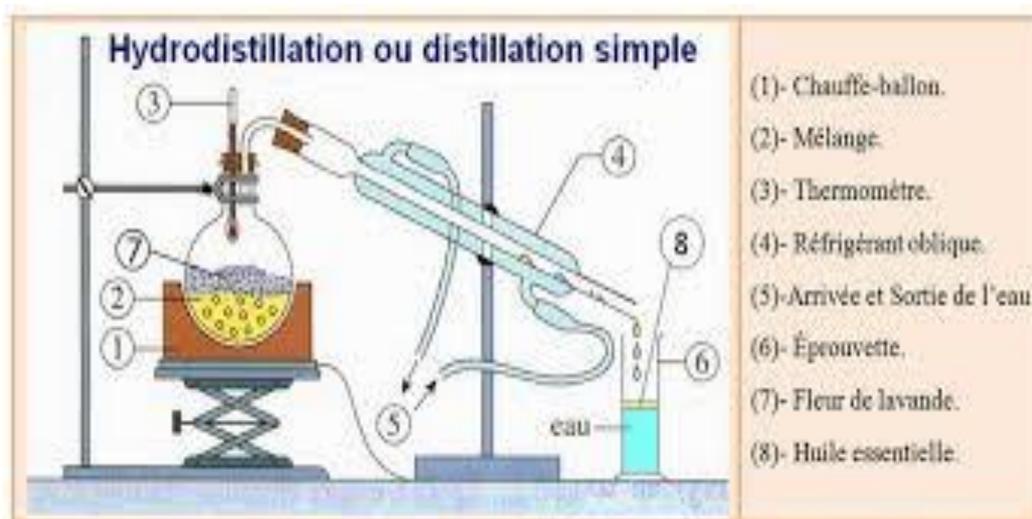


Figure 23 : hydrodistillation ou distillation simple. [72]

À pression réduite (sous vide), la distillation à l'eau s'effectue en dessous 100°C, ce qui aide à protéger tant la matière végétale que l'HE qu'elle contient. Cette technique permet d'extraire sans l'endommager les HE les plus délicates comme l'huile de néroli, qui est sensible à la chaleur. [72]

II-3.1.2. L'entraînement à la vapeur d'eau

Est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles. A la différence de l'hydro distillation, cette technique ne met pas en contact direct de l'eau et la matière végétale à traiter. De la vapeur fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle ». Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique : essentielle. L'absence de contact direct entre et la matière végétale, puis entre et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de. [73]

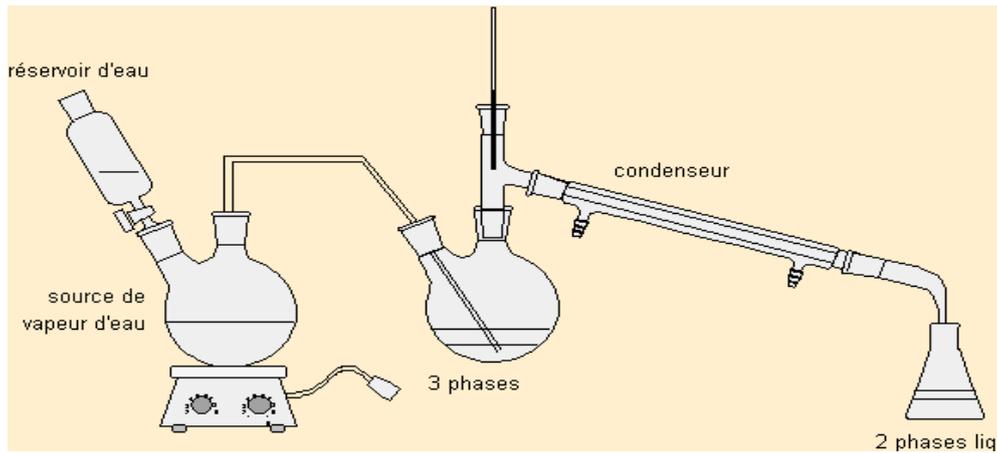


Figure 24 : L'entraînement à la vapeur d'eau. [73]

II-3.1.3. L'hydrodiffusion pulsée

À l'image de la distillation par entraînement à la vapeur d'eau, ce procédé utilise la vapeur d'eau pour entraîner les composés qui nous intéressent, mais à l'inverse de la distillation, la vapeur est ici injectée de haut en bas, à faible pression, à travers la masse végétale. Il en résulte une extraction de certaines substances non volatiles, aussi le produit obtenu ne bénéficie-t-il pas de l'appellation d'huile essentielle, mais d'« essence de percolation ». L'hydrodiffusion permet une extraction plus rapide et moins coûteuse en énergie, mais au détriment de la qualité du produit final. [74]

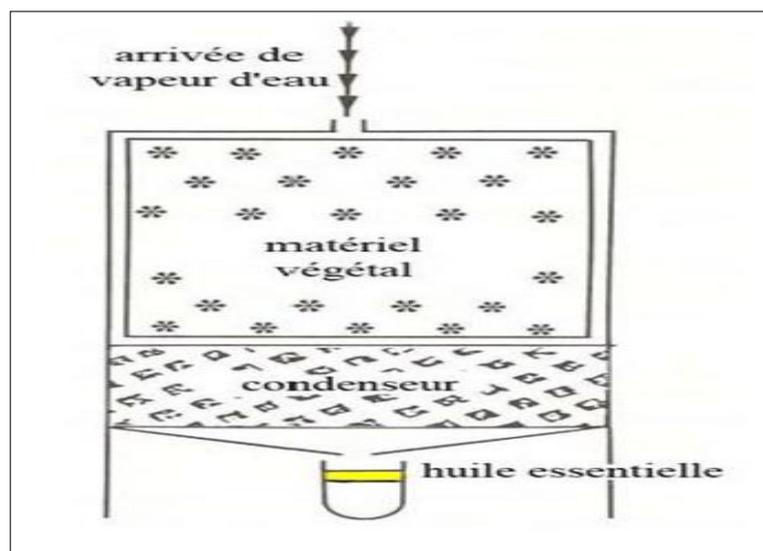


Figure 25 : L'hydrodiffusion pulsée. [74]

II-3.1.4. L'extraction par solvants

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

- Les rendements sont généralement plus importants par rapport à la distillation.
- L'intervention de solvants organiques qui peut entraîner des risques d'artéfacts et des possibilités de contamination de l'échantillon par des impuretés parfois difficile à éliminer.
- Le choix du solvant : le méthanol, l'éthanol, l'éther de pétrole ou encore le dichlorométhane.
- Cette technique d'extraction a été récemment combinée aux micro-ondes et aux ultrasons.^[75]

II-3.1.5. Extraction par fluide supercritique

Extraction par fluides supercritiques a pris ces dernières années, beaucoup d'essor concernant l'extraction des extraits végétaux. Le principal avantage de cette technique est celui de combiner les caractéristiques des gaz et des liquides pendant le processus d'extraction (Figure 8). En outre tous les processus de dégradation possibles tels que l'oxydation ou isomérisation sont réduits au minimum du fait que le temps d'extraction y'est réduit. Toutefois, cette technique d'extraction présente un inconvénient la basse polarité du dioxyde de carbone supercritique qui le solvant d'extraction le plus employé. Au-delà du point critique ($P= 73,8$ bars, $T^{\circ}= 31,1^{\circ}C$), le CO_2 possède les propriétés intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz, ce qui lui confère un bon pouvoir d'extraction. ^[76]

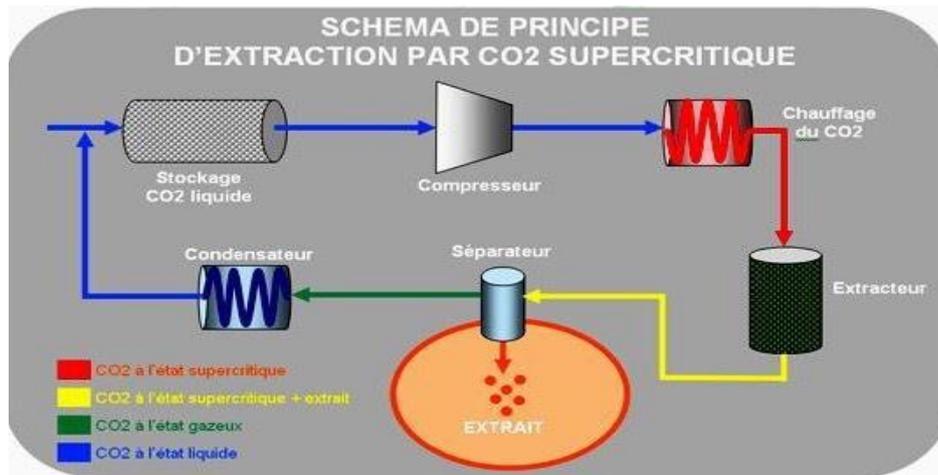


Figure 26 : Extraction par fluide supercritique. [76]

II-3.2. Macération

La macération est la méthode d'extraction solide-liquide la plus simple. Elle consiste en la mise en contact du matériel végétal avec le solvant avec ou sans agitation, à température ambiante ou à température élevée pour une durée déterminée. Cette technique est basée sur la solubilité de composés bioactifs dans un solvant d'extraction et elle est influencée par une série de facteurs incluant la nature du matériel végétal, la concentration en solutés de l'échantillon, la nature du solvant, la durée d'extraction. La macération commence avec le choix d'un solvant d'extraction adéquat. Après une étape de diffusion du solvant à l'intérieur des cellules végétales le processus continue avec la solubilisation de composés bioactifs qui vont migrer de la matrice végétale vers le solvant environnant jusqu'à ce que l'équilibre de partage de concentration soit atteint. [77]

PARTIE EXPERIMENTAL

Chapitre III

Matériel et Méthode

Introduction

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide sans et avec l'addition de l'extrait aqueux sera évalué en utilisant la méthode gravimétrie. Lors de cette étude expérimentale, le système (métal / solution) considérée est composé par :

- Un milieu acide chlorhydrique 1 M.
- Des petites bichées (80 ml).
- l'acier X60.

La vitesse de corrosion peut être déterminée par plusieurs méthodes classiquement utilisées par les expérimentateurs. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode la plus simple : Méthode gravimétrie (perte de masse).

I- Matériel et méthodes

Notre travail a été réalisé au laboratoire de chimie N°2 du département de chimie de l'université de Biskra.

I-1. Matériel Végétal

L'étude porte sur l'écorce de deux variétés de grenade Qaras provenant de la région de sidi oukba et sidi khaled de wilaya de Biskra. Les grenade récoltées au mois de Novembre 2018 étaient saines et ne possèdent aucune lésion. L'échantillon de l'écorce de grenade est nettoyé et étalé, séché dans une pièce à l'abri de la lumière et à la température ambiante, une fois la matérielle végétale est sec.

I-1.1. Classification botanique de *Punicagranatum L.*

La taxonomie de *punicagranatum L.* est illustrée dans le tableau 7 : [40]

Tableau 7 : taxonomie de *Punica granatum L*

Règne	Plantae-Plantes
Sous règne	Tracheobonta-Plantes vasculaires
Super division	Spermatophta-Plantes à graines
Division	Magnoliophyta-Plantes à fleurs
Classe	Magnoliopsida-Dicotylédones
Sous classe	Rosidae

Ordre	Myrtales
Famille	Lythraceae
Genre	<i>Punica</i>
Espèce	<i>Punica granatum L.</i>

I-1.2. Criblage photochimique de la *punicagranatum*

Afin de mettre en évidence, la présence ou l'absence de certains composés appartenant aux familles chimiques des métabolites secondaires. Nous avons réalisé des tests phytochimiques spécifiques basés sur des réactions de coloration, turbidité ou de précipitations tels que décrits ci-dessous.

I-1.2.1. Test des alcaloïdes

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



Figure 27 : Détection des alcaloïdes.

I-1.2.2. Test des flavonoïdes

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



Figure 28 : Détection des flavonoïdes

I-1.2.3. Test des tanins

On prend 5 g de la poudre, l'extraction est réalisée avec 20 ml d'alcool éthylique (C_2H_5OH), en suite on filtre après 15 mn d'agitation. Puis on teste le filtrat avec quelques gouttes de $FeCl_3$ (l'apparition de la couleur verte indique la présence de tanins).

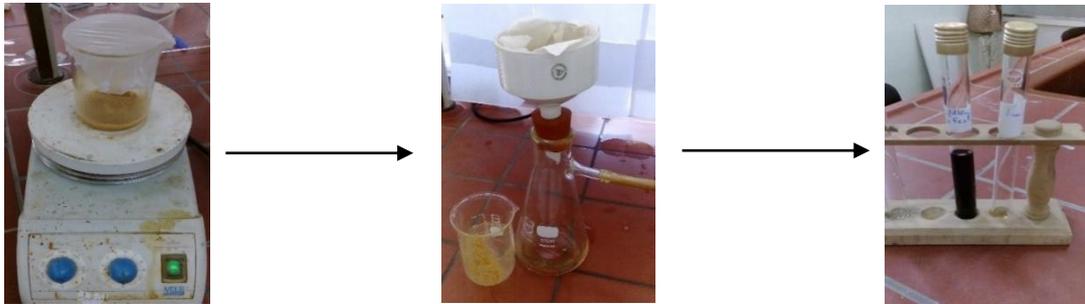


Figure 29 : Détection des tanins.

I-1.2.4. Test de saponisides

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

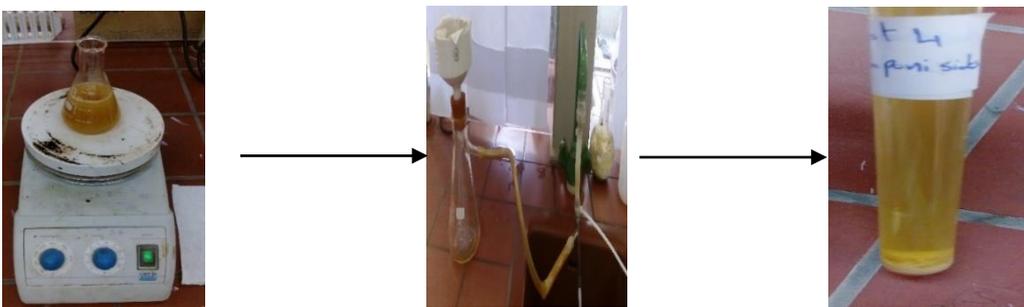


Figure 30 : Détection des saponines.

I-1.2.5. Test des stérols non saturés et terpènes

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

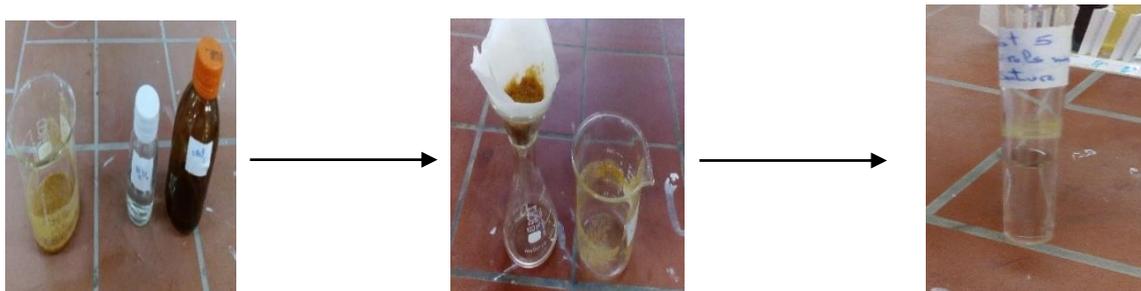


Figure 31 : Détection des stérols non saturés et des terpènes.

I-1.2.6. Test des Anthocyanes

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

1 - HCl

2 - NH_4OH

(Le changement de couleur indique la présence de l'anthocyane)

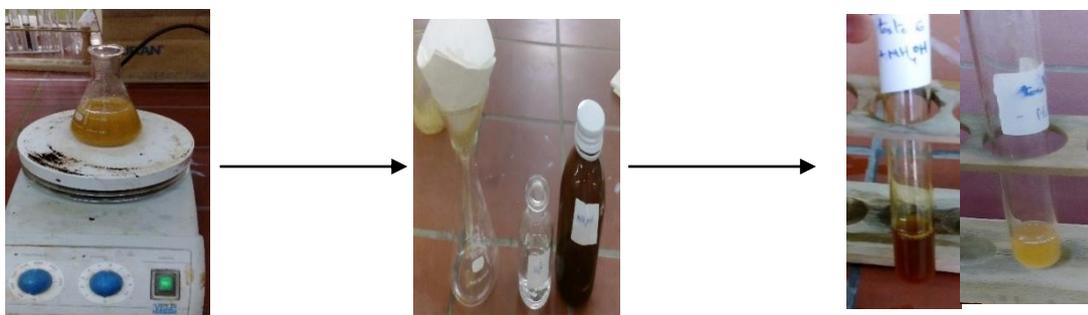


Figure 32 : Détection des anthocyanes.

I-1.2.7. Test des Leucoanthocyanes

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

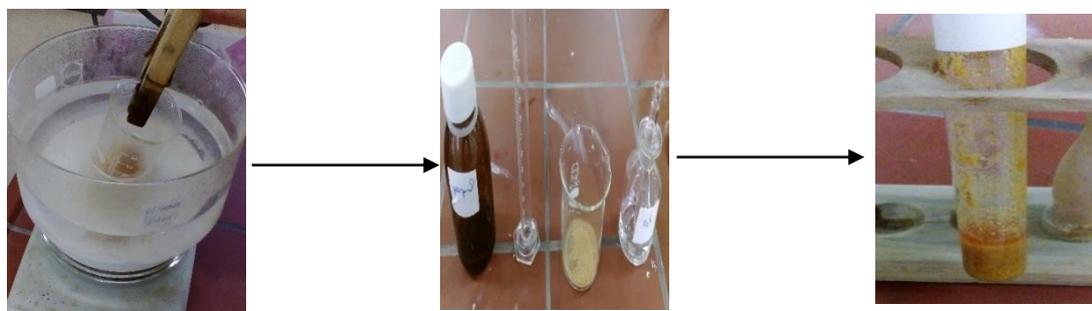


Figure 33 : Détection des leuco anthocyanes.

I-1.2.8. Test de l'amidon

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



Figure 34 : Détection de l'amidon.

I-1.2.9. Test des glucosides

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

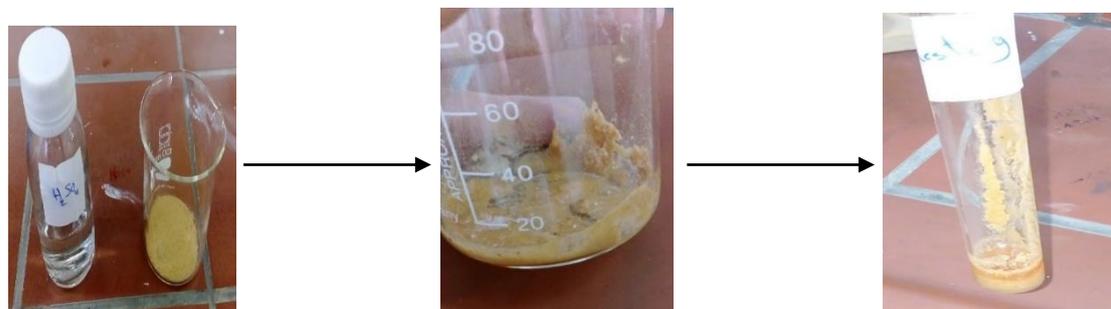


Figure 35 : Détection des glucosides.

I-2. Extraction de l'huile essentielle

I-2.1. Matériel et produit

a- Matériel nécessaire à l'expérience

- Un élévateur
- un ballon
- un chauffe-ballon
- support
- un thermomètre
- un réfrigérant à eau
- deux béchers de récupération
- l'ampoule à décante

b- Produit utilise

- L'écorce de *punicagranatum* (الرمان)
- L'eau distillée
- Cyclohexane

I-2.2. Méthode hydrodistillation

Dans le ballon du montage d'hydrodistillation, placer à l'aide d'un entonnoir 600mL d'eau distillée. Ajouter 200 g l'écorce de grenade (séché à l'ombre et broyé). Agiter l'ensemble afin de bien faire tremper la lavande dans l'eau. Mettre en route la circulation d'eau dans le réfrigérant et porter lentement le mélange à ébullition pendant 6 heures. Régler le chauffage pour qu'il y ait une goutte de solution toutes les secondes. L'ensemble est porté à ébullition pendant 6 heures. Les vapeurs chargées d'huile, en traversant un réfrigérant se condensent et récupère le distillat dans un erlenmeyer.



Figure 36 : extraction par hydro distillation.

I-2.3. Extraction liquide-liquide

a- Le relargage

La phase organique contient la plus grande partie des composés odorants et la phase aqueuse en contient un peu. Afin de récupérer cette quantité, on ajoute environ 3 g de NaCl au mélange et on agite jusqu'à dissolution complète du sel, La solubilité de l'huile essentielle du clou de girofle étant moins importante dans l'eau salée que dans l'eau, Après le relargage on observe une fine d'huile essentielle à la surface de distillat.

b- Décantation

On verse le distillat obtenu dans une ampoule à décanter, puis on ajoute 150 ml de cyclohexane (3 fois). Après l'agitation et la décantation, on observe deux phases (phase organique et phase aqueuse) ; la phase organique est supérieure et la phase aqueuse est inférieure on récupère la phase organique (cyclohexane et l'huile essentielle).

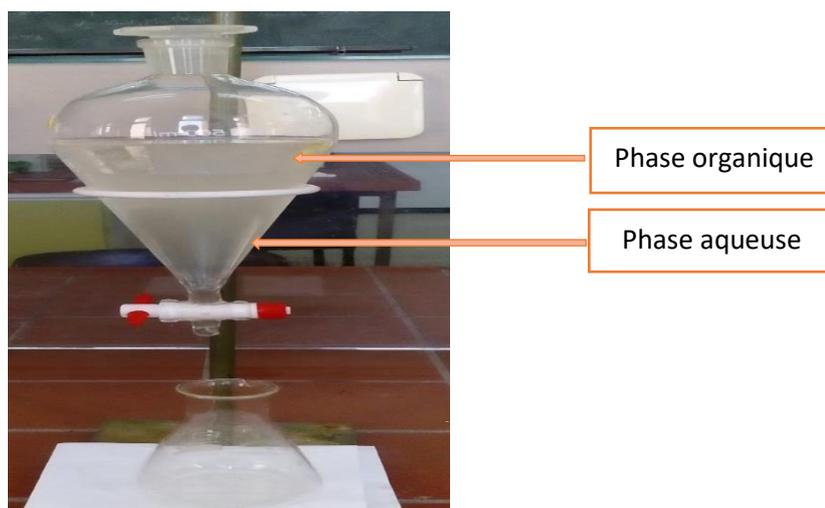


Figure 37 : Extraction liquide-liquide.

c- Séchage

On suit on ajoute le sulfate de magnésium $MgSO_4$ pour éliminer les trace d'eau.

d- Evaporation

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



Figure 38 : évaporateur rotatif (ou rotavap).

I-2.4. Détermination du rendement de l'huile essentielle

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

$$R_{HE} (\%) = [M'/M] \times 100 \quad (\text{eq 16})$$

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

M' : Masse d'huile essentielle en gramme.

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

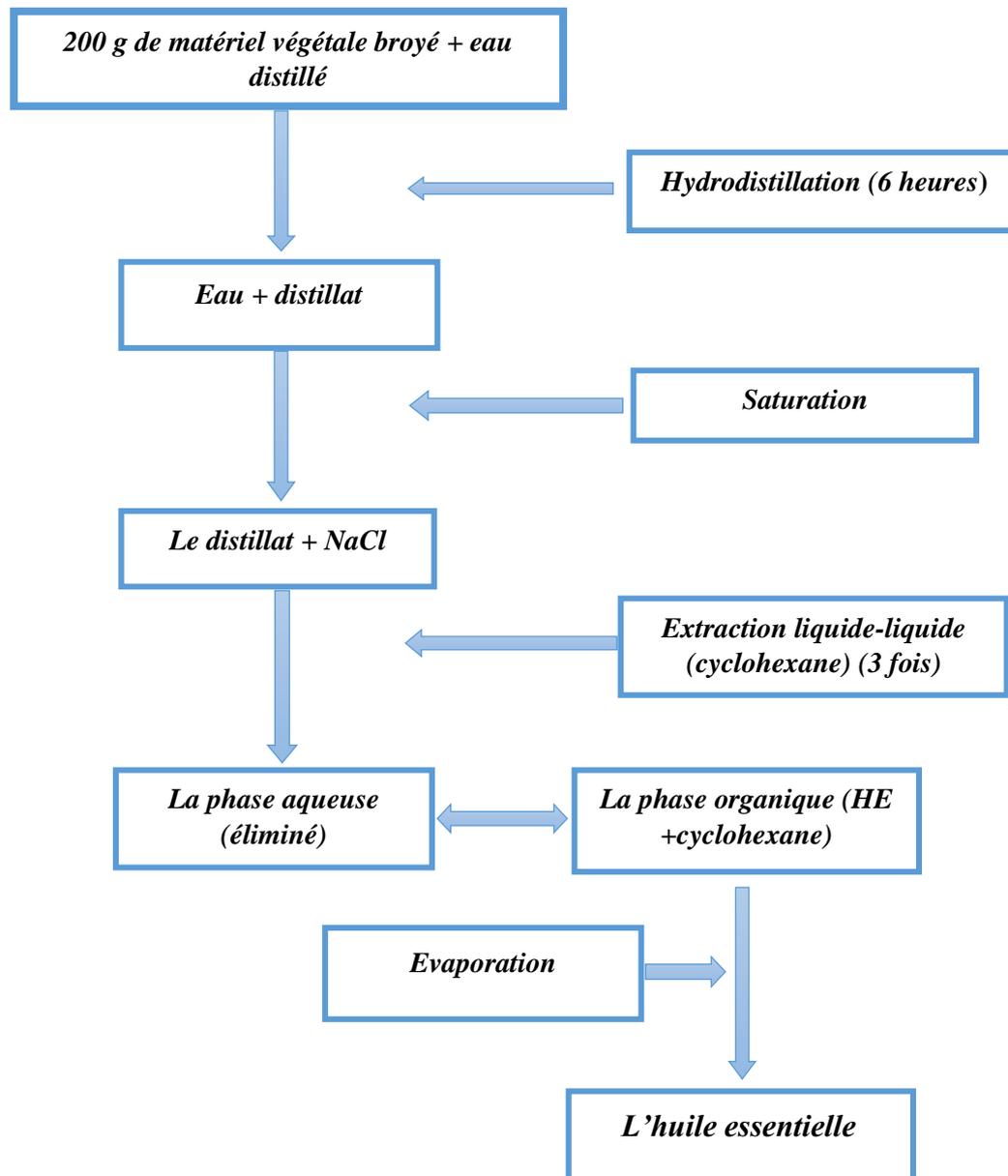


Figure 39 : protocole expérimentale de la méthode de distillation à l'eau.

II- Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion

II-1. Matériau étudié

L'acier étudié est un acier micro allié de norme API 5L X 60 utilisé généralement pour construction des pipelines d'hydrocarbures (gazoduc et oléoduc).

Cet acier (API 5L X60) est désigné par sa limite élastique.

- API 5L signifie : pipeline.
- X60 signifie : le grade de l'acier .les autres grades sont, par exemple, A, B, X42, X70.
- Le chiffre 60 signifié : 60000 psi, c'est la limite élastique de l'acier en psi « pound per square inch » (livre par pouce carré). [78]

II-1.1. Propriétés métallurgiques (Composition chimique)

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

Tableau 8 : Composition chimique d'acier au carbone X60.

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

II-1.2. Propriétés mécanique

Tableau 9 : Caractéristiques mécanique de l'X60 selon l'API5L.

Caractéristiques API5L	EPAISSEUR Mm	Re (MPa)	Rm (MPa)	A(%)	Rc/Rm
X60	5-25	414-565	517-758	≥ 30	0.80

1Mpa = 1N/mm²

- Re : la limite d'élasticité. (Mpa)
- Rm : la résistance à la traction. (Mpa)
- A% : le pourcentage d'allongement après rupture. [79]

II-2. Préparation des échantillons

Le matériau utilisé dans notre travail est un acier X60, Les échantillons utilisés dans nos essais, ont été découpés de diamètre 3 cm et de l'épaisseur 1.3 cm. La forme et les dimensions des échantillons, utilisés dans les essais, sont données sur la (Figure 40).

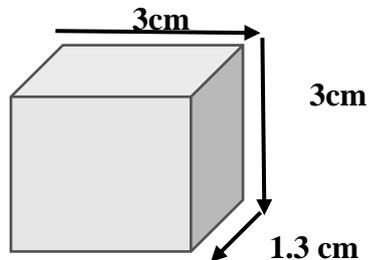


Figure 40 : Forme et dimensions des échantillons en cm.



Figure 41: L'échantillon de l'acier.

II-2.1. Polissage

Cette technique de préparation est indispensable pour des revêtements protecteurs durables. L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif collé sur des disques à mouvement de rotation rapide de différentes granulométries : 60, 80, 100, 200, 400, 520, 800 et 1000, afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, l'échantillon est nettoyé à chaque fois à l'aide de l'acétone ou bien avec de l'eau distillée. Puis séchage l'échantillon.



Figure 42 : L'apparence de l'échantillon de métal X60 après la préparation.



Figure 43 : La polisseuse.



Figure 44 : l'échantillon de l'acier X60 préparé.

II-2.2. Microscopie optique (MO)

Le microscope optique nous a permis de suivre l'évolution de la microstructure des échantillons durant les différents traitements thermiques. Pour notre étude, nous avons utilisé une microscopie optique de type Olympus équipé (l'acier X60) avec appareil téléphonique pour prendre les photos (Figure 45).



Figure 45 : Microscopie optique.

II-3. Milieu d'étude

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

Le tableau 3 présente les propriétés de l'acide chlorhydrique utilisé.

Tableau 10 : Les propriétés physico-chimiques d'acide chlorhydrique.

Forme brute	HCl
Densité	1.190g/cm ³
Masse molaire	36.46 g/mol
Pureté	36.5%

II-4. L' inhibiteur

L'inhibiteur vert étudié est composé d'un extrait brut de la plante de *punicagranatum* (roman) dissous dans l'eau. Il est obtenu en mélangeant 200g de l'écorce de punica granatum avec 500 ml d'eau distillée puis chauffer à reflux pendant 2heure (Figure 46). Par la suit le reflux est filtré .

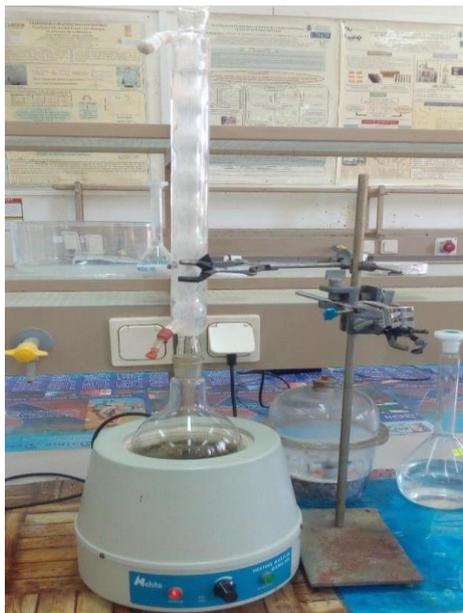


Figure 46 : Montage de l'extraction à reflux dans l'eau.

II-5. Etude gravimétrique

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion de l'acier X60, immergé dans l'acide chlorhydrique en absence et en présence de l'inhibiteur de l'extraie aqueux de la plante *punicagranatum* a une même concentration, ont été obtenus par la méthode expérimentale : masse perdue.

La vitesse de corrosion est déterminée après plusieurs jours d'immersion : 1, 7, 14, 21 et 28 jour, à une température ambiante. La valeur de la vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \Delta M / S.t \quad (\text{eq 14})$$

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

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

$$E \% = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{inh}}}{V_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{eq 15})$$

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

Avant toute mesure, les échantillons subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1000 suivi d'une mesure des dimensions à savoir l'épaisseur et le diamètre à l'aide d'un pied à coulisse. Après, les pièces subissent un deuxième polissage au papier abrasif (grain 1000) suivi d'un lavage à l'eau distillée, un dégraissage par l'acétone, et d'un séchage à l'aide d'un séchoir électrique.

Une fois la préparation de l'état de surface est achevée, l'échantillon est pesé et introduit immédiatement dans un bicher. La température de ce dernier a été maintenue constante à 25 °C. Ces échantillons sont immergés dans une position inclinée dans des petites biches contenant du HCl 1M, sans et avec addition de même concentrations (3ml) de l'extrait de *punicagranatum*. Après une durée d'immersion bien déterminée (1,7,14, 21, 28 jours) la pièce est lavée, séchée et enfin pesée.

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

▪ **Sans l'inhibiteur :**



Figure 47 : l'acier x60 dans milieu acide HCl sans inhibiteur.

▪ **Avec l'inhibiteur :**

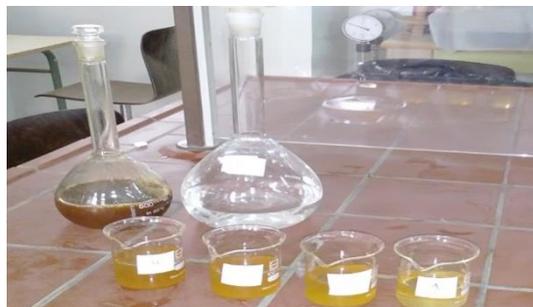


Figure 48 : l'acier x60 dans milieu acide HCl avec l'inhibiteur.

Chapitre IV

Résultat et Discussion

Résultats et discussions

I-1. Criblage phytochimique

Les résultats des tests phytochimiques, qui ont été mené sur écorce de la plante de grenade sont indiqués dans le tableau 11 :

Tableau 11 : résultats des tests phytochimiques de la plante du *punicagranatum*.

Espèce	Composé Chimique	Extrait et réactif	Ecorce	Photographiés des résultats
<i>Punica Granatum</i>	Alcaloïdes	Test 1 : Extrait (Matériel végétal HCL Concentre) + Réactif Mayer	++	 Précipité blanc Jaunâtre
	Flavanoides	Test 2 : Extrait (Matériel végétal HCL Concentre) + NH ₄ OH	+++	 Jaune claire
	Tanins	Test 3 : Extrait éthanolique + FeCl ₃	+++	 Verte
	Saponisides	Test 4 : Extrait aqueuse	+++	 formation d'un moussé

<i>Punica granatum</i>	Stérols et terpènes	Test 5 : Extrait chloroformique + H ₂ SO ₄	---	 Blanc
	Anthocyanes	Test 6 : Entrait aqueuse + HCL	++	 Pas de changement
		Test 6 : Entrait aqueuse + NH ₄ OH	+++	 Changement de couleur
	Leuco anthocyanes	Test 7 : Extrait propénoïque + HCL concentre et chouffée	++	 couleur rouge
	L'amidon	Test 8 : Matériel végétal + I ₂	---	 Absence de l'amidon
	Glucosides	Test 9 : Matériel végétal + H ₂ SO ₄	+++	 la couleur rouge

Le signe (+) : présence faible.

Le signe (++) : présence moyenne.

Le signe (+++) : présence forte.

Le signe (-) : absence.

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

I- 2.Extraction de l'huile essentielle

I-2.1. Propriétés organoleptiques de l'huile essentielle

Nous rappelons que l'extraction d'huile essentielle de l'écorce de *punicagranatum* a été effectuée par hydrodistillation, nous avons obtenu une huile de couleur jaune et visqueuse, d'odeur propre à la matière végétale, avec une saveur forte.

▪ Calcul de rendement de l'huile essentielle

La teneur en huile essentielle exprimée en millilitre par rapport à 200 g de la matière sèche de grenade et calculée par la relation suivante :

$$R_{HE}(\%) = [M'/M] \times 100 \quad (16)$$

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

M' : Masse d'huile essentielle en gramme.

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

Le rendement en HE de grenade est calculé d'après la relation

$$R_{HE}\% = \frac{2.8}{200} \cdot 100 = 1.4\%$$

Le rendement en HE de *punicagranatum* égale à **1.4 %**.

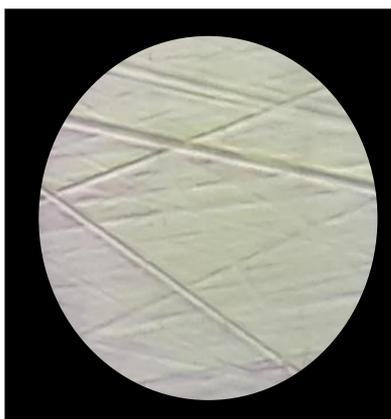
II- Etude gravimétrique

L'évaluation de la corrosion de l'acier dans notre travail a été déterminée par la méthode gravimétrique (la perte de masse). La perte de masse des échantillons est mesurée après chaque temps d'immersion. Pour des raisons de reproductibilité, les mesures sont répétées trois fois pour chaque échantillon dans un nouveau milieu ne contenant pas initialement d'ions métalliques. Les surfaces de l'acier immergées sont calculées avant. L'extrait aqueux de grenade (*punica granatum*) blanche est considéré comme un inhibiteur de corrosion durant la partie expérimentale.

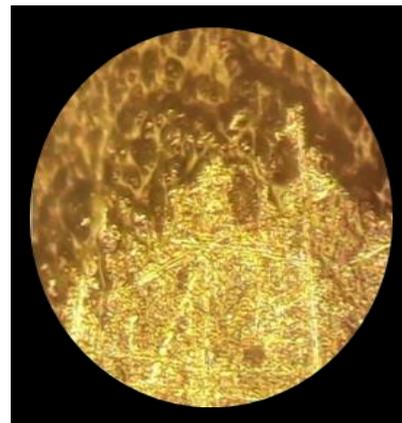
II-1. Observation microscopique de l'acier

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

➤ Observation microscopique



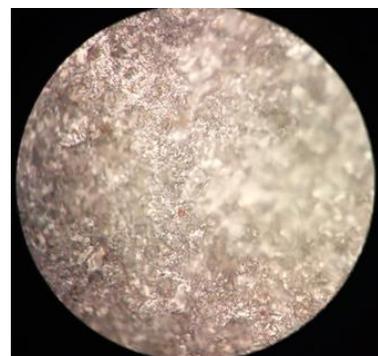
Avant l'immersion



Blanc (sans inhibiteur)



Avec inhibiteur après 1 jour



Avec inhibiteur après 7 jours

Figure 49 : surface de l'acier avant et après immersion.

➤ **Type de corrosion**



Figure 50 : l'acier X60 corrosion par piquer.

En remarque que l'attaque fortement localisée aux secteurs spécifiques ayant pour résultat des petits puits qui pénètrent dans le métal et peuvent mener à la perforation. **(Corrosion par piqûres).**

II-2. Teste de concentration

L'évolution de la perte de masse et les vitesses de corrosion en fonction des concentrations de l'inhibiteur est illustrée pour chaque milieu dans le tableau 12 :

Tableau 12 : l'évaluation de ΔM et V_{corr} en fonction des concentrations en inhibiteur.

condition temps d'immersion	V_{in} (%)	S (cm ²)	Poids (g)			V corr % (g/cm ² .j)
			Avant	Après	ΔM (g)	
t=1 j	0	33.60	89.4620	89.3864	0.0756	0.2250
t=1 j	1	33.60	88.7650	88.7506	0.0144	0.0428
t=1 j	2	33.60	96.0020	95.9890	0.0130	0.0386
t=1 j	3	33.60	92.6366	92.6273	0.0093	0.0276
t=1 j	4	33.60	86.6940	86.6836	0.0104	0.0300

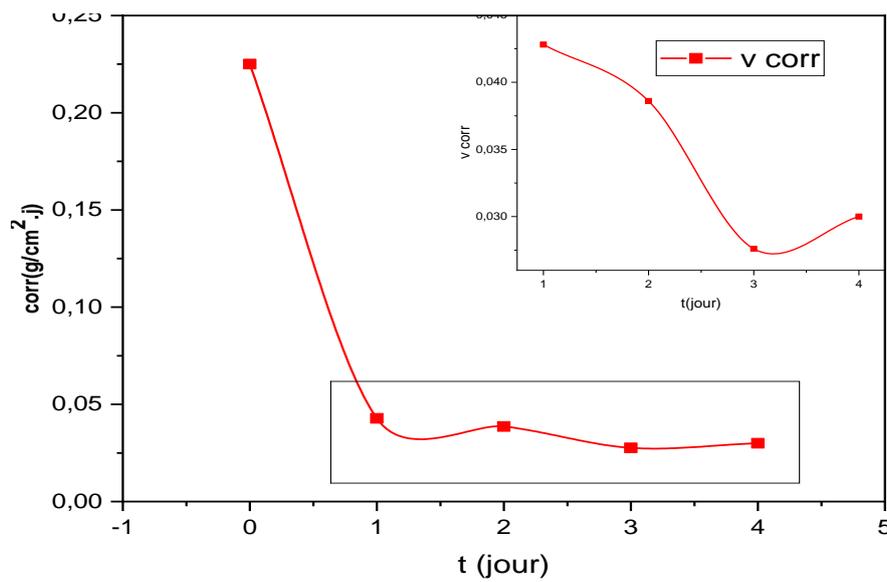


Figure 51 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction des concentrations du l'extrait de grenade en milieux acide.

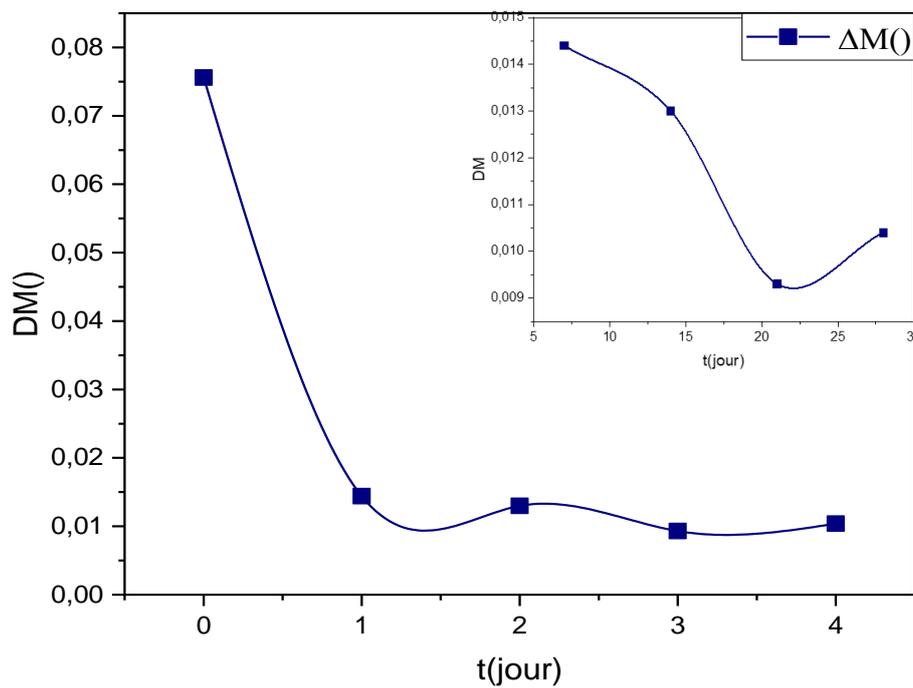


Figure 52 : Evolution de la perte de masse en fonction des concentrations du l'extrait de grenade en milieux acide.

Les figures 52 et 53 montre que la perte de masse et la vitesse de corrosion diminue progressivement en fonction des concentrations (1, 2, 3 et 4 %) de l'extrait de *punicagranatum* jusqu'à atteindre une valeur minimale $\Delta m = 0.0093g$ de concentration optimale qui est 3 %. La valeur minimale de la vitesse de corrosion de l'extrait aqueuse de *punica granatum* a été évaluée respectivement à $0.0276 \text{ g.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

II-3. Effet du temps d'immersion

Afin de déterminer le temps d'immersion optimal, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier X60 en milieu HCl 1M à différents temps d'immersion (1, 7, 14, 21, et 28 jour). La vitesse de corrosion de l'acier au carbone sans et avec l'extrait aqueuse de *punicagranatum* est calculée à partir des mesures de perte de masse avant et après un temps d'immersion bien définie dans un milieu acide (HCl 1 M).

Pour des raisons de reproductibilité, les mesures de perte de poids sont répétées trois fois pour chaque échantillon dans chaque milieu (HCl 1M) sans et avec l'inhibiteur (concentrations de l'extrait aqueuse de *punicagranatum* 3 %). Les deux tableaux regroupent les valeurs des pertes de masse (ΔM) et la vitesse de corrosion de l'acier (V_{corr}) en fonction du temps d'immersion (t).

II-3.1. Etude de la corrosion sans inhibiteur

L'évolution de la perte de masse et la vitesse de corrosion sans inhibiteur en fonction du temps (1, 7, 14, 21 et 28 jours) est présentée dans le tableau 13.

Tableau 13 : La vitesse de corrosion du métal X60, sans inhibiteur.

Condition d'immersion échantillon	S (cm ²)	Poids (g)			V _{corr} % (g/cm ² .j)
		Avant	Après	ΔM (g)	
t=1 jour	33.60	89.4620	89.3864	0.0756	0.2250
t=7 jour	33.60	90.3166	88.5770	0.2646	0.1125
t=14 jour	33.60	97.2870	96.9820	0.3050	0.0648
t=21 jour	33.60	93.9436	93.6220	0.3216	0.0455
t=28 jour	32.60	86.519	87.4073	0.3763	0.0399

II-3.2. Etude de la corrosion avec l'inhibiteur

L'évolution de la perte de masse et la vitesse de corrosion avec l'utilisation de l'inhibiteur en fonction du temps (1, 7, 14, 21 et 28 jours) est présentée dans le tableau suivant:

Le tableau 14 : La vitesse de corrosion du métal X60, avec l'inhibiteur.

Condition d'immersion échantillon	S (cm ²)	Poids (g)			V _{corr} % (g/cm ² .jour)
		Avant	Après	ΔM (g)	
t=1 jour	33.60	92.6366	92.6273	0.0093	0.0276
t=7 jour	33.60	88.6273	88.5770	0.0503	0.0219
t=14 jour	33.60	95.8253	95.7443	0.0810	0.0168
t=21 jour	33.60	92.503	92.2847	0.2183	0.0306
t=28 jour	32.60	86.519	86.2930	0.2260	0.0249

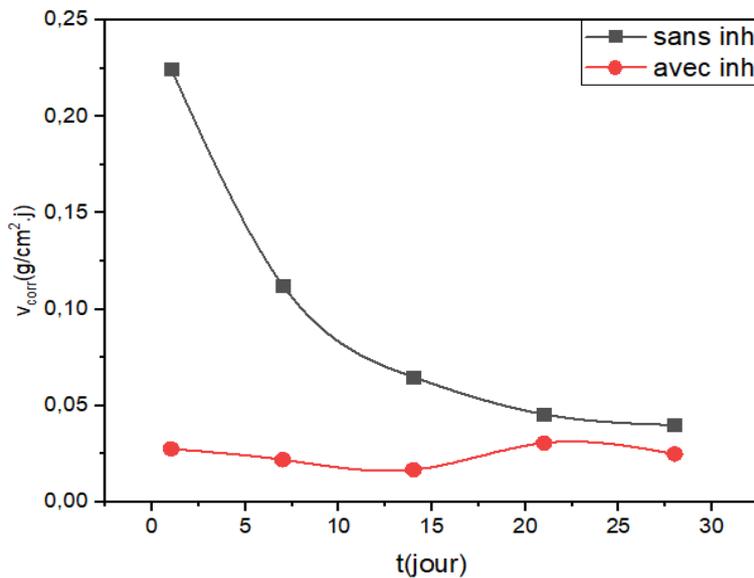


Figure 53 : Evolution des vitesses de corrosion en fonction de temps avec et sans l'inhibiteur en milieux acide HCl.

L'analyse de la figure montre que la vitesse de corrosion diminue avec la concentration de l'extrait de la plante, ce qui indique que l'extrait possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M, ce qui explique que l'adsorption de l'extrait augmente sur la surface de l'acier et empêche la dissolution de l'acier.

On constate aussi que la vitesse de corrosion se stabilise en utilisant l'inhibiteur à une concentration de 3 % dans la période de 14 jours et prend une valeur de (0,0168 g/cm².j).

II-3.3. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier

Le tableau 15 : l'efficacité inhibitrice de corrosion.

Les tempes	Milieu 1(sans l'inhibiteur)	Milieu 2 (avec l'inhibiteur)	L'efficacité
	V ₁ %	V ₂ %	E %
1 Jour	0.0225	0.0276	87.733
7 jours	0.1125	0.0214	81.455
14 jours	0.0648	0.0172	72.913
21 jours	0.0455	0.0309	31.637
28 jours	0.0399	0.0240	10.170

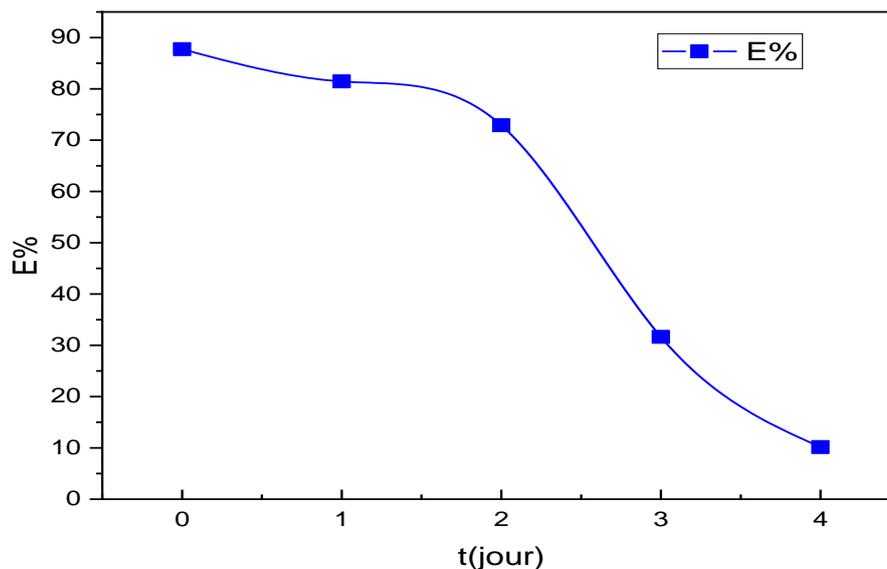


Figure 54 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion.

D'après cette figure nous remarquons, que l'efficacité inhibitrice de corrosion a une bonne valeur 87.733 % avec la concentration de l'extrait de la *punicagranatum* de 3 % pour le temps d'immersion $t_{im} = 1$ jour.

Nous constatons aussi que l'efficacité inhibitrice stable dans le période de 1 jour jusqu'à 7 jours de valeur de 87.733% – 81.455% puis il diminue avec le temps d'immersion atteignant une valeur de 10,170 % pour $t_{im} = 28$ jours, pour une concentration constante de l'extrait de la plante de (3 %).

Conclusion Général

Conclusion générale

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 du milieu d'étude.

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

L'objet de notre travail est porté sur l'utilisation des extraits du *punicagranatum*. Afin d'offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier X60 en milieu acide HCl 1M.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante de *punicagranatum* sont :

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

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

L'extraction de l'huile essentielle a été réalisée par hydrodistillation. La valeur du rendement en huile essentielle de l'écorce de grenade était de **1.4 %**. Cette valeur est identique avec celles obtenus chez d'autres études de la même espèce.

L'efficacité inhibitrice de corrosion se stabilise à partir une concentration de 3 % de l'extrait de la plante *punicagranatum* et atteint une valeur maximale de **87.733 %** pour temps = 1 jour.

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

Référence Bibliographique

Reference bibliographique

- [1] M. Boulkroune, (2014), Inhibition de la corrosion de zinc en milieu acide, Algérie, Thèse de doctorat, Université de Constantine 1.
- [2] M.Abdallah, (2004), Corros. Sci, vol. 46,1981p.
- [3] F. Draghi, (2005), « L'ortie dioïque (Urtica dioica L.) ; Etude bibliographique », France, Thèse de doctorat, Université de Nancy I,
- [4] F.Abdelali. (2007), thèse de doctorat, université mentouri Constantine.
- [5] M. Garcia, F. Ruben, K.S. Brown, (1976), Phytochemistry, 15, 1093.
- [6] Mohamed Chaouki NEBBAR, mémoire Magistère, Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion Université Mohamed
- [7] DAUFIN (G.), ROBLOT(Anne-Marie) et SAINCLIVIER (M.) (1970). - Sur l'estimation de la corrosion de l'aluminium (A.S.G.) par divers produits de nettoyage et de désinfection utilisés dans l'industrie laitière. Le Lait, L, 495/496, 257-276.
- [8] S. SAADOUNE, (2010), Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif,.
- [9] H.El bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. Université Mohammed 1 – oujda.
- [10] H.El bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. Université Mohammed 1 – oujda.
- [11] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. (2005), Seifzaden Appl. Surf. Sci. 239, 154p.
- [12] L. Dong, L. Yuanhua, D. Yigang, Z. Dezhi, (2011), Anti-corrosion Methods and Materials, 58,205p.
- [13] Hamza BENTRAH, (2015), Corrosion des ouvrages pétroliers : Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42, thèse de Doctorat en science en : Génie Mécanique, Université Mohamed Kheider.
- [14] Lahcène SAOU, (2015), Mémoire master (Le procédé de fabrication des pipes(X52) pour transport hydrocarbures (à El-Hadjar)), Université Mohamed Kheider.
- [15] A. BOUDIAF, (2011), Relation microstructure – comportement macroscopique dans les aciers : Effet de la taille de grain austénitique sur la plasticité de transformation, Thèse

de Doctorat, Spécialité Mécanique des Matériaux, Ecole Militaire Polytechnique et Institut National des Sciences Appliquées de Rouen.

- [16] M. JOSSIC 1), M. CONFENTE 2), M. LEMOINE 3), Mme MARGOT-MARETTE Étude d'aciers faiblement alliés résistant à la corrosion marine COMMISSION DES COMMUNAUTES EUROPEENNES Direction générale Télécommunications, Industries de l'Information et Innovation L-2920 Luxembourg Convention n° 7210-KB/305 (1.4.1983 - 31.3.1986).
- [17] C-E. DERFOUF, (2011), effet de la soudure sur la structure de l'acier, Thèse de Doctorat, Spécialité Génie Mécanique, Université Mohamed Khieder – Biskra.
- [18] Z. Panossian, N. L. D. Almeida, R. M. F. D. Sousa, G. D. S. Pimenta L. B. S. (2012) ,Marques, Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review. Corrosion Science. 58(0) : p. 1-11.
- [19] J. Benard, A. Michel, (1991), "Métallurgie Générale", Ed. Masson, Paris,
- [20] Ziani Fatma Melle, Benyahia Meriem,(2014), -L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique-, Mémoire de Master, Université Dr Moulay Tahar de Saida
- [21] G. TrabANELLI, V. Carassiti, (1970), Corrosion Science and Technology: Plenum Press, New York
- [22] S. Bradford; (1992), Corrosion and Protection; Van Nostrand Reinhold, New York
- [23] Magaly Henriquez Gonzalez, 2011, thèse de doctorat : Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO2 » l'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [24] C. Fiaud, C.Lemaitre, N.Peberè, (2002), Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications, pp.245-266.
- [25] B.Normand, N.Pébère, C. Richard, M. Wery, (2004), Prévention et lutte contre la corrosion, Romand 696p.
- [26] A. Frignani, M. Tasinari, (1990), Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. Ferrara p. 895.
- [27] C. Ogretir, G. Bereket,J.Mol. (1999), Struct. (THEOCHEM), 488,223p.
- [28] D. Landolt, (1993),Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edn, Alden Press, Oxford, 488.]
- [29] J. Vosta, J. Elia'sek, (1971), corros.Sci. 11, 223p.
- [30] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, (2003), « AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives » Corros. Sci. 4533.

- [31] D. Landolt. (1997), Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12
- [32] J.O'M Bochris et D.A.D. swinkels, J. Electrochem. Soc, 111, 736(1965).
- [33] J.G.N.thomas, 5th European symposium on corrosion inhibitors, ann univ. Frerrara, Italy, 453(1980)
- [34] Mounim Lbrimi, (2005),-synthèses et études physicochimique de nouveaux thiadizoles inhibiteurs de corrosion de l'acier milieu acide- thèse de doctorat.
- [35] C.Oneal et R.N.Borger., (1976), Mater. Perform, 15, 9.
- [36] D.C.Zocher, Mater. Perform. , 15, 33(1976).
- [37] Sarkhosh, A., Zamani. Z., Fatahi, R., Ebadi, A., (2006). RAPD markers reveal polymorphism among some Iranian pomegranate (*Punica granatum* L.) Genotypes.Sci. Hortic. 111(1), 24-29p.
- [38] Benoit Bock. (2013). Tela Botanica : Base de donnés Nomenclature de la flore en France. BDNFF, 4p.
- [39] JARDINER avec Binette & Jardin(2017) -Grenadier (*Punica granatum*), à l'origine du sirop de grenadine.
- [40] Mohamed Amine Ben Abdennebi. (2012). Le grenadier tunisien (*Punica granatum*) stimule le transport de glucose dans les cellules musculaires C2C12 via la voie insulino-dépendante de l'Akt et la voie insulino-indépendante de l'AMPK. Mémoire, Fac. Med. Tunis, 82p.
- [41] GIL M., TOMAS-BARBERAN F., et al. (Oct. 2000) - Antioxydant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing. Journal of agricultural and foodchemistry. N°48. 4581-4589p.
- [42] Evreinoff V. (1957) - Contribution à l'étude du Grenadier - . Journal d'agriculture tropicale et de botanique appliquée. 124-138p.
- [43] GODET J. (1991) - Arbres et arbustes aux quatre saisons - . Les guides pratiques du naturaliste.Editions Delachaux et Niestlé. 96 et 170 p.
- [44] PLANCHON G., COLLIN E. (1875) - Traité pratique de la détermination des drogues simples d'origine végétale. Librairie F. Savy. Tome I. 235-236 et 307-308 et 28-31p.
- [45] GARNIER G., BEZANGER-BEAUQUESNE L., et al. (1961) - Ressources médicinales de la flore française. Editions Vigot Frères. Tome II. 1511 p. 838-842p.
- [46] COURCHET L. (1897)- Traité de botanique : comprenant l'anatomie et la physiologie végétales et les familles naturelles, à l'usage des candidats au certificat d'études physiques, chimiques et naturelles des étudiants en médecine et en pharmacie -.Editions Baillière.1019-1023p.

- [47] walid. (2016) – Ministère de l'agriculture La quantité de récolte de grenade cette année et ses prix
- [48] CAZIN F. - Traité pratique et raisonné des plantes médicinales indigènes et acclimatées -. Editions de l'envol. 1868. 497-501.
- [49] ROZIER F. - Démonstrations élémentaires de botanique [à l'usage de l'Ecole royale vétérinaire de Lyon] - . Chez Bruyset. 1787. 8.
- [50] BRUNETON J,1(999) - Pharmacognosie - Phytochimie - Plantes médicinales - . Editions Tec Doc. 860.
- [51] BÄRTELS A. (1998)- Guide des plantes du bassin méditerranéen - . Editions Ulmer.352.
- [52] Khedoudja KANOUN, Bouziane ABBOUNI, Mohamed Lamine BENIGNE et al. (2014), Etude de l'efficacité de l'extrait éthanolique d'écorce de *Punica Granatum* Linn sur deux souches phytopathogènes : *Ascochyta Rabiei* (Pass.) Labr. Et *Fusarium Oxysporum* F.sp.Radicis –*Lycopersici*. [En ligne]. European Scientific Journal April édition vol.10, No.12, p 1-15
- [53] Mr MEFTAH Tewfik (2003) Cosmétologie au naturel cosmétologie au naturel 12 p.
- [54] Abbasi H., Rezaei K. et Rashid L. (2008). Extraction of Essential Oils From the Seeds of Pomegranate Using Organic Solvents and Supercritical CO₂. *J Am Oil Chem Soc*, 85: 83–89.
- [55] Moualkia Halima & Gourmati Meryem. (2015), -Détermination de substances naturelles a potentialités antioxydante et anti- inflammatoire de plantes *Punica granatum* L et *Lawsonia inermis* –mémoire de master, Université des frères Mentouri Constantine.
- [56] Morton J. (1987). Pomegranate. In: *Fruits of warm climates*. Miami, Florida. p. 352–355.
- [57] Lloyd J. U. (1897). *Punica granatum*. The western druggist, Chicago, 9 p.
- [58] Lansky E., Shubert S. et Neeman I. (2000). Pharmacological and therapeutic properties of pomegranate. In: Melgarejo-Moreno P. (ed.), Martínez-Nicolás J.J. (ed.), Martínez-Tomé J. (ed.) *Production, processing and marketing of pomegranate in the Mediterranean region: Advances in research and technology*, Zaragoza: CIHEAM-IAMZ, 2000. 253p. ISBN 2- 85352-214-8p.
- [59] Stover E. et Mercure E. W. (2007). The Pomegranate: A Newlook at the Fruit of Paradise *HortScience*, 42(5): 1088-1092p.
- [60] AL-Saeed, M.H., Hadi, N.S. (2015). Etude de l'effet des iso flavonoïdes extraits de l'écorce de *Punica granatum* sur la fertilité et les caractéristiques du sperme chez les mâles des lapins ». Université de Basrah, Iraq.

- [61] Seghiri Ramdane. Recherche et Détermination Structurale des Métabolites Secondaires du Genre *Centaurea* : *C. africana*, *C. nicaensis* [en ligne]. Thèse de Doctorat d'Etat. Constantine : Université Mentouri de Constantine, 248 p.
- [62] AL-Saeed, M.H., Hadi, N.S. (2015). Etude de l'effet des iso flavonoïdes extraits de l'écorce de *Punica granatum* sur la fertilité et les caractéristiques du sperme chez les males des lapins ». Université de Basrah, Iraq.
- [63] BOTTINE Djamel Eddine. (2011), Evaluation de l'activité antioxydante et antibactérienne d'une Plante endémique Algérienne *Ampelodesma mauritanica* [en ligne]. Thèse Magister. Annaba : Université Badji Mokhtar, 90 p
- [64] MEZOUAR Dounia. (2013), Recherche d'activités biologiques de *Berberis vulgaris*. Maîtrise de la Qualité Microbiologique et du Développement Microbien [en ligne]. Thèse Magister. Tlemcen : Université Abou Bekr Belkaïd –Tlemcen, 122p.
- [65] YEZZA Samiha, Bouchama Sara. (2014), Index des métabolites secondaires végétaux[en ligne]. Thèse de Licence. OUARGLA : UNIVERSITE KASDI MERBAH de OUARGLA, 73 p.
- [66] ATTOU Amina. (2010), Contribution à l'étude phytochimique et activités biologiques des extraits de la plante *Ruta chalepensis* (Fidjel) de la région d'Ain T'émouchent [en ligne].Thèse DE MAGISTER. Tlemcen : Université ABOU BEKR BELKAID, 119 p.
- [67] Natallia Khlapushyna -L'huile de grenade dans la bouteille et les grenat fruits avec des graines sur table-123RF.
- [68] BRUNETON J. (2016), Pharmacognosie - Phytochimie, plantes médicinales - (5^o Edition). Lavoisier.
- [69] Betioui Mohammed(2017)- Etude de la possibilité d'amélioration de la culture et de la production du Grenadier commun, *Punica granatum* L. dans la région de Tlemcen-mémoire de master, En : Agronomie : Amélioration végétale, UNIVERSITE de TLEMCCEN.
- [70] Dr.Sahraoui (2015) - Les Huiles Essentielles- Laboratoire de pharmacognosie.
- [71] WILLEM, J.P. Le guide des huiles essentielles pour vaincre vos problèmes de santé.
- [72] RAYNAUD J. (2006), Prescription et conseil en AROMATHERAPIE. Editions TEC & DOC - EM inter – Lavoisier.
- [73] BETTAHAR Ridha, (2015), -Extraction des huiles essentielles Analyse par FT-IR et UV-Visible-Memoire de Master Chimie.
- [74] DIPAGE J. A. (2009): Huiles essentielles : Obtention et rendement. Mai.
- [75] BENOUALI Djillali (2016) -Extraction et identification des huiles essentielles-thèse de master, Université Des Sciences Et De La Technologie D'oran « Mohamed Boudiaf »

- [76] AGKERMAN A., ERKEY C. OREJUELA M: Limiting diffusion coefficients of heavy molecular weight organic contaminants in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35 (3), 911–917p.
- [77] Handa, S.S. (2008). An Overview of Extraction Techniques for Medicinal and Aromatic Plants. In: Handa S.S., Khanuja S.P.S., Longo G., Rakesh D.D. (Eds) *Extraction Technologies, for Medicinal and Aromatic Plants*. International Centre For Science and High Technology, Trieste, Italy ,21-54p.
- [78] Thèse doctora (Compréhension et modélisation du comportement à la rupture d'aciers pour tubes lors de l'essai BATTELLE) d'Olivier CLEIZERGUES, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1998.
- [79] CAUVINTROUVAY & CAUVIN – Piping Equipment (2001)- spécification API 5L, Tolérances Sur Dimensions Et Masses, Caractéristiques Mécaniques, 66-69p

Résumé

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion de l'acier X60 en milieu acide HCl 1M par les extraits aqueuse de plantes punica granatum. Les tests phytochimiques à permis de mettre en évidence l'existence de déférentes familles chimiques tels que : les Alcaloïdes, Flavanoïdes, Tanins, Saponisides... L'extraction d'huile essentielle à été effectué par hydrodistillation avec un rendement de 1,4 %).

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

L'influence de la concentration, du temps d'immersion sur les processus de corrosion de l'acier X60 en milieu HCl 1M a été étudiée par des mesures gravimétriques. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité inhibitrice de la corrosion atteint une valeur maximale d'environ 87,733 % après l'ajout de l'extrait de la plante punica granatum (3 %) après un $t_{im} = 1$ jour.

Mots-clés : L'acier X60, Inhibiteur de corrosion, Antioxydants, Extraction, Écorces de grenade, acide chlorhydrique.

ملخص

يتناول هذا العمل تثبيط تآكل مادة الصلب X60 في وسط حامض حمض الهيدروكلوريك M1 بواسطة المستخلصات المائية لنباتات punica granatum. الاختبارات الكيميائية النباتية سمحت بتسليط الضوء على وجود عائلات كيميائية مختلفة مثل: القلويات، الفلافانويد، الدباغة، السابونيسيديز ... تم استخراج الزيت العطري عن طريق التكسير بالهيدروجين بمعدل 1.4٪).

هناك عدة طرق متاحة لمنع أو تأخير تآكل المواد المعدنية، واستخدام مثبطات هي واحدة من أفضل التقنيات التي تضمن حمايتهم عندما يكونون على اتصال مع وسائل الإعلام العدوانية للغاية مثل وسط حمض الهيدروكلوريك.

تم دراسة تأثير التركيز، ووقت الانغماس على عمليات التآكل للصلب X60 في وسط حمض الهيدروكلوريك M1 بواسطة قياسات الجاذبية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الفعالية المثبطة للتآكل تصل إلى الحد الأقصى لقيمة حوالي 87.733 ٪ بعد إضافة مستخلصات نباتية punica granatum (3 ٪) بعد وقت = 1 يوم.

كلمات المفتاحية: X60 الصلب، مثبطات التآكل، مضادات الأكسدة، استخراج، قشور رمان، حمض الهيدروكلوريك.