

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - MSILA



Faculté des sciences

Département de chimie

Mémoire

Présenté par l'obtention du diplôme de : **Master**

Option : Chimie des Matériaux

Par

GHEZAL HENIA

Thème :

**Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion
de l'acier A 52 en milieu acide par l'huile essentielle
de l'Artémisia herba**

Soutenue le:15/07/2019 à 10:00

Devant le jury:

Président : A.REFFAS MCA Université de MSILA

Rapporteur : N.BENABILA MAA Université de MSILA

Examineur : A.HADROUG MCB Université de MSILA

Promotion 2018 /2019

REMERCIEMENTS

Le grand merci revient à mon dieu qui lui seul ma guide dans le bon sens durant ma vie et qui m'aide à réaliser ce modeste travail.

Au terme de ce travail je tiens à remercier madame **BENABILA NABILA** MAA à l'université de M'sila m'avoir confié ce thème et pour son aide, sa patience son encouragement et ses conseils judicieux depuis le début de la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur **A.REFFES** Professeur de chimie à l'Université de M'sila qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Mes vifs et sincères remerciements vont également à Mme **A.HADROUG** MC à l'Université de M'sila pour l'honneur qu'ils nous ont fait d'accepter de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à toute personne qui à un moment ou un autre m'a aidé à réaliser ce travail.

DEDICACES

À :

- ✓ *Ma mère.*
- ✓ *Mon très cher grand père.*
- ✓ *tous qui m'ont aidé de près ou de loin.*
- ✓ *toute la promotion de chimie de 2019.*

Je dédie ce modeste travail

**LISTES DES FIGURES, TABLEAUX
ET RELATIONS**

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1: Évolution du taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction de la température	5
Figure I.2 : Évolution du taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction de la vitesse d'agitation de l'eau de mer	7
Figure I.3: Représentation schématique d'un processus électrochimique de corrosion.....	8
Figure I.4. Classement des inhibiteurs de corrosion	10
Figure I.5: L'Artémisia herba	11
Figure I .6 : Montage d'hydro –distillation	13
Figure I.7 : Entraînement à la vapeur d'eau.....	14
Figure I.8 :Molécule.β-Thujone.....	16

CHAPITRE II

Figure II.1 : Carbomètre.....	18
Figure II.2 : Spectravist.....	19
Figure II.3: Photographie par microscope optique de la surface de l'acier A52-3 Photo structure grossissement 300X.....	20
Figure. II.4. Variation de la perte de masse moyenne de l'acier (W_t) avec le temps d'immersion pour différentes concentrations de HCl.....	21
Figure II.5: Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles de l'Artémisia herba par la méthode d'hydrodistillation.....	22

CHAPITRE III

Figure III.1. Effet de la concentration d'huiles essentielles de l'armoise sur l'efficacité inhibitrice (E) de la corrosion de l'acier dans HCl 1M	27
Figure. III.2. Variation de la perte de masse moyenne de l'acier (W_t) avec le temps d'immersion dans HCl 1 M pour différentes concentrations de l'huile essentielle de L'Artémisia herba	28

Figure III.3. Diagramme d'Arrhénius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence d'inhibiteur.....	31
Figure III.4. Variation de $\ln (V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température.....	32
Figure III.5 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de l'huile essentielle de L'Artémisia herba à 20°C.....	34

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1 : commerciale des huiles essentielles de l'armoise blanche	15
Tableau I.2 : La composition chimique de l'huile essentielle de L'Artémisia herba	16

CHAPITRE II

Tableau II.1: Analyse typique de l'acier A 52-3(Teneur théorique).....	17
Tableau II.2: Analyse typique de l'acier A 52-3(Teneur expérimentale).....	18

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations d'huiles essentielles de l'Artémisia herba pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 20°C	26
Tableau III.2. Influence de la température sur la vitesse moyenne de corrosion (V_{corr}) de l'acier dans HCl 1 M , l'efficacité inhibitrice (E)et sur le taux de recouvrement du composé l'huile essentielle de l'Artémisia herba.	30
Tableau III.3. Enthalpie ΔH_a° et entropie ΔS_a° d'activation pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs.....	32
Tableau III.4 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'huile essentielle de l'Artémisia herba dans HCl 1M.....	35

LISTE DES RELATIONS

CHAPITRE II

$$T_{HE} = \left[\frac{V}{M_s} \right] \times 100 \quad (1)$$

$$V = \frac{\Delta m}{St} \quad (2)$$

$$E(\%) = \left[1 - \frac{V'_{corr}}{V_{corr}} \right] \times 100 \quad (3)$$

CHAPITRE III

$$E(\%) = \left[1 - \frac{V'_{corr}}{V_{corr}} \right] \times 100 \quad (1)$$

$$V'_{corr} = (1 - \theta)V_{corr} + V_{sat} \quad (2)$$

$$\theta = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr} - V_{sat}} \quad (3)$$

$$\theta = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \quad (4)$$

$$\ln V_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (6)$$

$$\theta = \frac{V_0 - V_i}{V_0 - V_m} \quad (7)$$

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (8)$$

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}} \quad (9)$$

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^\circ}{RT}\right) \quad (10)$$

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1.Etude théorique de la corrosion.....	3
I.1.1. Introduction.....	3
I.1.2.Influence du milieu corrosif.....	3
• Aération.....	4
• Acidité.....	4
• Salinité.....	4
• Température.....	5
• Hydrodynamique.....	6
• L'oxygène et sa réduction sur les aciers.....	7
I.1.3.Inhibiteur de corrosion.....	9
I.1.4.Les classes d'inhibiteurs.....	9
I.2. Etude bibliographique sur L'Artémisia herba	11
I.2.1.Définition.....	11
I.2.2. L'Artémisia herba	11
I.2.2.1.Descriptions de la plante.....	11
I.2.2.2.Appellation de la plante.....	12
I.2.3.Le mode d'extraction.....	12
I.2.3.1.Hydrodistillation (distillation à l'eau).....	12
I.2.3.2. La distillation par entrainement à vapeur d'eau.....	13
I.2.4.Les huiles essentielles de L'Artémisia herba	14
I.2.5.Constituants chimiques des HE de L'Artémisia herba	14
Chapitre II : Matériaux,Techniques et Conditions Expérimentales	
II.1.Introduction.....	17
II.2.Matériau utilisé.....	17
II.2.1.Analyse chimique et métallographique.....	17
II.2.2.Dosage de carbone.....	18
II.2.3.Analyse spectrale.....	19
II.2.4.Structure.....	19
II.2.5.Préparation de la surface à étudier.....	20
II.2.6.Préparation des solutions.....	20

II.2.6.1. Electrolytes.....	20
II.2.6.2. L'effet de la concentration de l'acide.....	20
II.2.6.3. Inhibiteurs.....	21
1. Matériel végétal.....	21
2. Extraction des huiles essentielles.....	21
3. Détermination du rendement en huile essentielle.....	22
II.3. Dispositif expérimental.....	23
II.3.1. Méthode par perte de masse.....	23
II.3.2. Dispositifs.....	23
II.3.3. Mesure le taux et la vitesse de corrosion.....	23
II.3.4. Efficacité inhibitrice.....	24
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Introduction.....	25
III.2. Solutions	25
III.3. Etude gravimétrique.....	26
III.3.1. influence de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice.....	26
III.3.2. influence de la durée d'immersion sur la vitesse de corrosion.....	28
III.3.3. influence de la température sur la vitesse de corrosion.....	29
III.3.4. isotherme d'adsorption.....	33
Conclusion.....	36
Références bibliographique.....	37
Résumé	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'étude de la corrosion des métaux en milieu aqueux est destinée avant toute chose à servir l'action industrielle de la lutte contre la corrosion. Néanmoins, ceci n'empêche pas les études de corrosion de s'appuyer en permanence sur les plus récents développements de la connaissance scientifique. La corrosion est ainsi devenue un domaine extrêmement polyvalent où l'on peut confronter quotidiennement (ou presque) les résultats les plus récents de la recherche fondamentale et l'expérience acquise par la pratique industrielle.

D'autres parts, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions. Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide, de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

Les extraits de plantes sont devenus importants et acceptables pour l'environnement, source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs.

L'inhibiteur testé dans notre étude, sont à base des huiles essentielles de L'Artémisia herba.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acier sans et avec ajout d'inhibiteur de corrosion à différentes temperature.

Nous avons structuré la présentation de ce travail en trois chapitres.

Le premier chapitre a pour objectif de présenter les données bibliographiques indispensables à l'élaboration de notre projet.

Les dispositifs expérimentaux (matériaux et montages), la technique d'analyse de surface par spectroscopie et les techniques d'études adoptées dans ce travail sont exposés dans le deuxième chapitre.

Le dernier chapitre dans laquelle sont présentés les résultats concernant respectivement : Influence de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice, Influence de la durée d'immersion sur la vitesse de corrosion, Influence de la température sur la vitesse de corrosion. Cette étude est l'objet du chapitre 3. Finalement, ce mémoire se termine par la conclusion de ces travaux.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Etude théorique de la corrosion

I.1.1 Introduction

Les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers au carbone constituent des matériaux de base à la construction de nombreuses structures. Ils sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques.

Afin de lutter contre la corrosion des métaux, il est commun d'utiliser des inhibiteurs de corrosion. Ce sont des substances destinées à ralentir le phénomène de corrosion. Il s'agit de produits ajoutés en très faible quantité à la solution corrosive, dans le but de ralentir ou d'annuler la vitesse du processus de corrosion.

I.1.2. Influence du milieu corrosif

Les processus chimiques et électrochimiques se produisent au sein de l'électrolyte. Les facteurs inhérents au milieu peuvent donc influencer sur leur déroulement: l'aération, l'acidité, et la salinité du milieu. Des paramètres externes tels que la température ou l'hydrodynamique de la solution peuvent également être une source de variations importantes des cinétiques de corrosion.

L'influence du milieu a été étudiée par de nombreux auteurs. NEFF a déterminé, par mesures de polarisation, l'influence de l'aération et du pH de l'électrolyte sur la corrosion des aciers non alliés [1]. Le rôle primordial de la réduction du dioxygène par rapport à celle des protons a également été démontré en mesurant le courant de corrosion de ces matériaux métallique, respectivement par des tests potentiostatiques ou par des mesures directes de courant (technique ZRA) [2, 3, 4]. L'influence de la température du milieu a été étudiée, par des mesures respectivement de polarisation et de perte de masse, sur des aciers au carbone [5] et des alliages d'aluminium renforcés par des fibres de graphite [6, 7]. NEFF a démontré le rôle mineur de la conductivité de l'électrolyte et donc de la concentration en ions chlorures [1].

Selon AYMONIER, le phénomène de corrosion est influencé par la température, le pH du milieu et la concentration en anions agressifs, notamment les ions chlorures [8].

- **Aération**

Selon NEFF, La cinétique de la corrosion métallique dépend de la cinétique des demi réactions d'oxydoréduction sur la cathode et l'anode. En solution aérée, la réduction du dioxygène est favorisée par rapport à la réduction des protons, induisant une différence de potentiel d'oxydoréduction élevée. Les densités de courant de corrosion i_{corr} augmentent, rendant le matériau métallique plus sensible à la corrosion localisée et généralisée [1].

- **Acidité**

La susceptibilité du matériau métallique aux corrosions est fonction du pH de l'électrolyte [1]. En effet, le potentiel de corrosion du matériau est plus noble et les densités de courant électrochimiques plus élevées en milieu acide.

Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La migration d'ions Cl^- vers les zones fortement concentrées en ions H^+ conduit à une acidification encore plus forte au voisinage des zones cathodiques, qui n'est limitée que par l'équilibre de la réaction d'hydrolyse des cations métalliques[8].

- **Salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires : d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif d'alumine en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer ($0,5 M NaCl$) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [1].

Finalement, les variations de concentration en ions Cl^- n'ont que peu d'influence sur les cinétiques de corrosion, comparées à celles causées par la température ou l'aération.

- **Température**

Selon BOMMERSBACH et JAUBERT, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau métallique [6, 9].

En général, la corrosion croît avec la température et peut devenir très dangereuse si ce paramètre dépasse une certaine limite. L'augmentation de la température favorise la corrosion de l'acier au carbone comme le montre la figure I.1. Cependant, des études ont montré que la vitesse de corrosion d'un acier dans l'eau de mer froide peut être supérieure à celle dans une eau de mer chaude à cause de sa composition biologique [5].

À haute température, il peut y avoir formation de dépôts (carbonates et sulfates) qui ont la propriété d'offrir à l'acier une excellente protection.

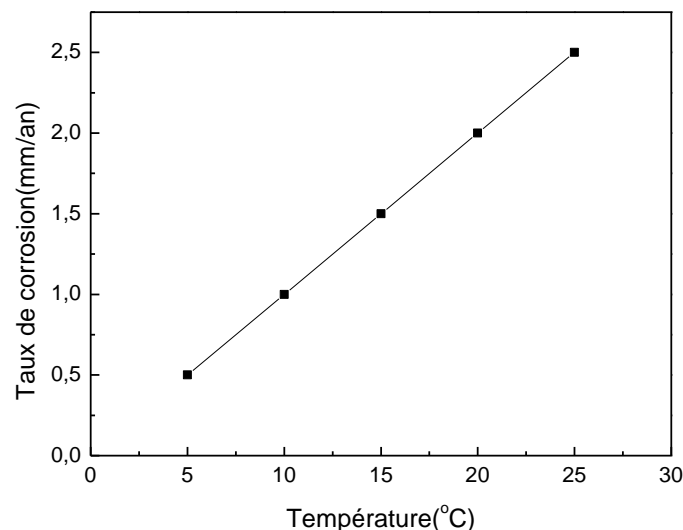


Figure I.1: Évolution du taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction de la température [5].

Selon WILEY la température influe également sur le potentiel de corrosion des métaux: le potentiel de corrosion de l'acier augmente en valeurs de 60mV si la température de l'eau de mer croît de 10 à 30° C [5].

- **Hydrodynamique**

La migration des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier les cinétiques des réactions électrochimiques en changeant les concentrations des espèces et donc les potentiels d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réaction en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst [5]. La cinétique de la réaction cathodique est le plus souvent limitée par l'arrivée du dioxygène à l'interface matériau/électrolyte et le courant global de corrosion galvanique en dépend [10].

L'hydrodynamique de l'écoulement de l'eau à la surface du métal joue un rôle assez important. FLIED [11] a montré que la vitesse de corrosion d'un acier au carbone est une fonction croissante de la vitesse de circulation de l'eau de mer.

La figure I.2 montre la variation du taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction de la vitesse d'agitation de l'eau de mer.

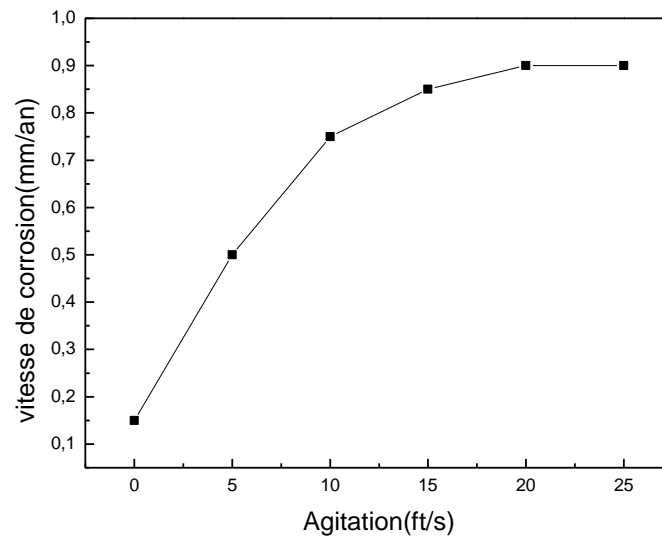


Figure I.2: Évolution du taux de corrosion de l'acier au carbone en fonction de la vitesse d'agitation de l'eau de mer [11]

Cependant, des études ont montré que le potentiel de certains alliages pouvait devenir plus positif lorsque la vitesse de l'eau augmentait. Dans le cadre de la protection des navires, la vitesse de déplacement empêche la formation d'un film de passivation sur les anodes [10, 11].

- **L'oxygène et sa réduction sur les aciers**

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages du fer en milieu aéré.

Selon YEAGER, le facteur déterminant le mécanisme de la réduction de l'oxygène selon l'un ou l'autre des processus électrochimiques serait la vitesse de désorption des peroxydes : la réduction de l'oxygène se ferait préférentiellement selon un mécanisme à deux électrons sur un matériau permettant une vitesse de désorption élevée alors que le processus à quatre électrons prédominerait sur des surfaces où cette vitesse est faible. On compte donc des matériaux sur lesquelles la réduction complète en eau se produit avec la formation d'un intermédiaire peroxyde d'hydrogène (graphite, or, mercure...). Le mécanisme est dit en série par opposition au mécanisme parallèle qui implique une

réduction à quatre et deux électrons. Le platine notamment catalyse la réduction directe de l'oxygène selon le processus à 4 électrons [3].

Selon DELAHAY, la réduction de O_2 sur le fer en solution phosphate à pH 6, fait apparaître un nombre apparent d'électrons variant de 2 à 4 au potentiel de -0,2 V/ENH à 4 pour des potentiels inférieurs à -0,6 V/ENH. Ces résultats indiquent une production de peroxyde d'hydrogène dont la quantité décroît lorsque le potentiel diminue [4].

Selon LE BOZEC, L'oxygène fait partie des éléments oxydants les plus abondants sur la planète et joue donc un rôle très important dans les mécanismes de corrosion des matériaux métalliques en eau de mer. La figure I.3 représente, de façon très simplifiée, les différents processus anodique et cathodique se produisant à la surface d'un métal lors de la corrosion [2].

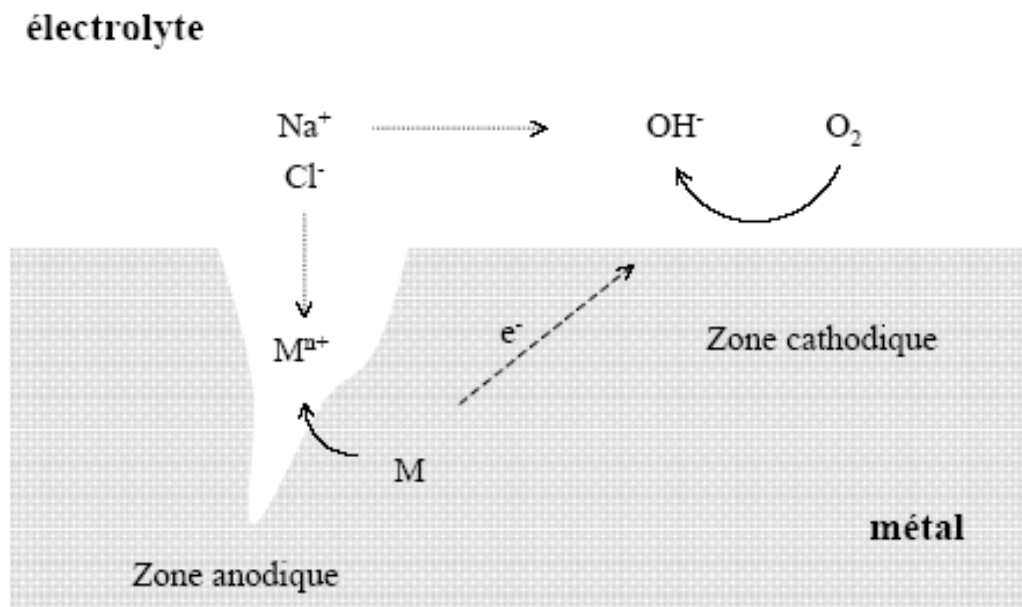


Figure I.3: Représentation schématique d'un processus électrochimique de corrosion [2].

I.1.3. Inhibiteur de corrosion

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 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [12],

Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole, 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 [13].

I.1.4. Les classes d'inhibiteurs:

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

- la formation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) .
- les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodique, anodique ou mixtes)
- le mécanisme d'interface et principe d'action (adsorption, précipitation ou passivation)

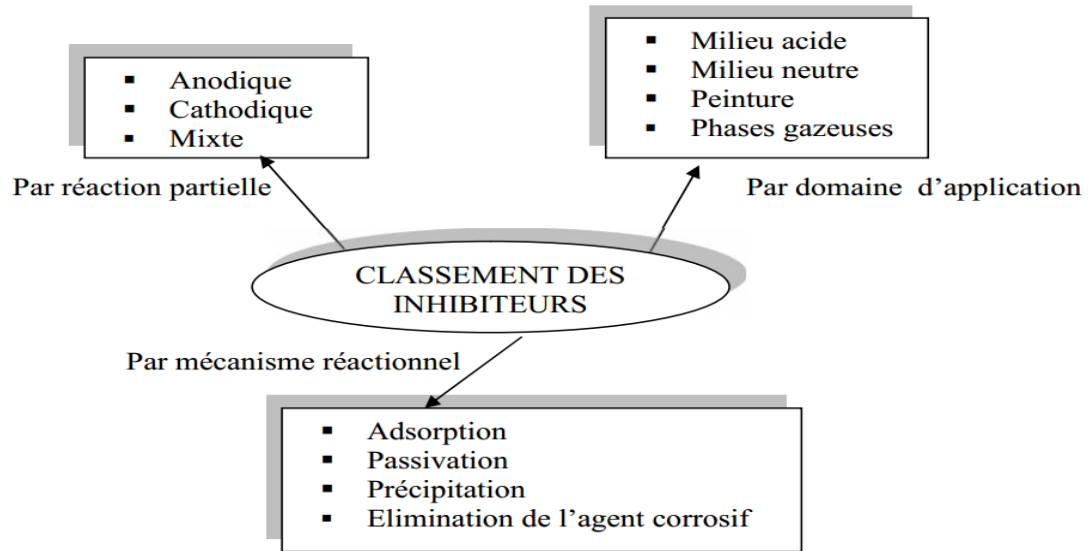


Figure I.4. Classement des inhibiteurs de corrosion [14].

I.2. Etude bibliographique sur L'Artémisia herba

I.2.1. Définition

Les Artémisia sont des composées tubiflores de la tribu des Anthémiées. Ce sont des herbes odorantes a feuilles alternées très divisées à fleurs jaunes toutes tubuleuse, groupées en capitules .Le fruit est un akène comprimé dépourvu de cotes, sans aigrette ni couronne membraneuse au sommet [15].

Espèce typique de paysage steppique et saharien, leur détermination n'est pas très délicate. D'autant quelles sont, pour la plupart, vivaces et aromatiques [16].

Plante vivace aromatique a feuille grises moyennes, argentes et duveteuses sus la face inferieure. Fleurons brun-rouge [17].

I.2.2. L'Artémisia herba

II.2.2.1. Descriptions de la plante

L'Artémisia herba alba, sous-arbrisseau tomenteux blanchâtre, de 30 a 50 cm a nombreuses tiges dressées, ligneuses a la base ; feuille pubescentes, divisées en petites, en fines languettes d'un vert argente ; inflorescences en très petites capitules jaunâtres, sessiles, groupes par 2a 12 (suivant la variété) ; bractées de l'involucre glanduleuses [16].



Figure I.5: L'Artémisia herba

Artémisia herba alba est une plante vivace qui forme des buissons de 30 à 80 cm, blancs et laineux.

Elle présente un système souterrain forme d'une racine principale pivotante avec des ramifications abondantes à la surface du sol et d'un système aérien forme par de nombreuses tiges dressées [17].

L'Artémisia herba se récolte pour ses feuilles de juin à juillet et pour ses racines au printemps et en automne [18].

I.2.2.2. Appellations de la plante

Nom botanique : Artémisia herba alba, armoise commune armoise Vulgaris L.

Autre appellation :

Arabe : اودزير. أزري. أبليل. افزاي. شيح

Français : armoise blanche, thym des steppes, Semen, Contra de barbarie, artémise remise, Herbe de Saint-Jean, Herbe aux cent gouttes, tabac de Saint-pierre.

I.2.3. Le mode d'extraction :

Il existe plusieurs modes d'extraction des huiles essentielles comme la distillation, l'hydrodistillation, la percolation, l'expression qui peuvent faire évoluer la composition de l'H.E.C.T. Deux procédés sont principalement employés et font l'objet d'une monographie à la Pharmacopée.

I.2.3.1. Hydrodistillation (distillation à l'eau)

L'hydrodistillation reste le moyen le plus employé pour produire les huiles essentielles [19]. La méthode d'extraction des huiles essentielles la plus simple est l'hydrodistillation. Elle consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau mis à ébullition. Les composés volatils contenus dans les cellules diffusent à travers les parois cellulaires (hydrodiffusion) sous l'action physique qu'exerce le gonflement de la matière végétale (phénomènes d'absorption d'eau ou osmotique), *via* la pression interne et l'action chimique de l'eau. Une fois diffusée en dehors des cellules, l'huile forme avec l'eau un système liquide vapeur. La non-miscibilité des deux liquides confère au mélange la propriété d'avoir une température d'ébullition inférieure aux températures d'ébullition des

deux liquides purs. Cette caractéristique explique la volatilisation des composés des huiles essentielles à une Température d'environ 100°C. Une fois vaporisés, les composés sont transportés par le flux de vapeur d'eau refroidi plus loin et condensé dans un essencier ou un vase florentin. Lors de la décantation, la différence de densité entre l'eau et les composés aromatiques entraîne la formation d'une phase aqueuse et d'une phase organique: l'huile essentielle [20].

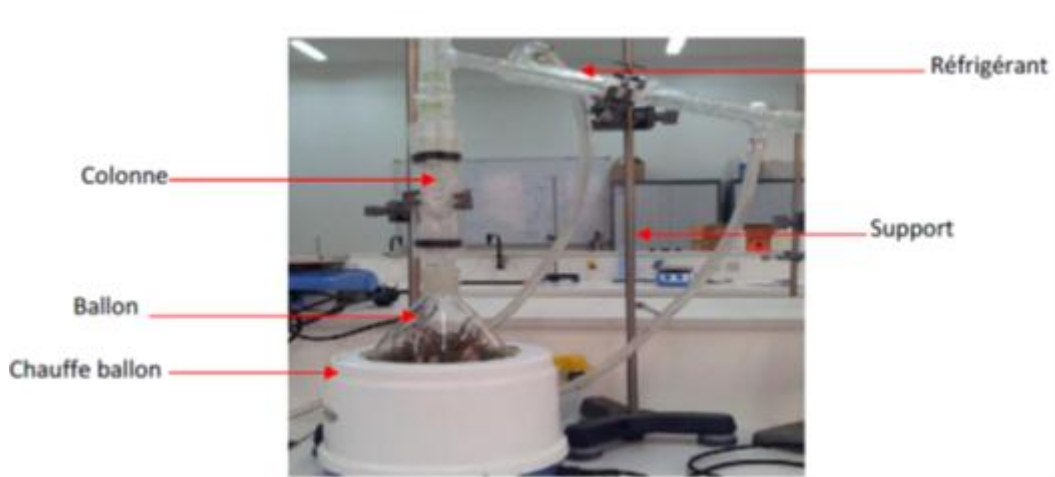


Figure I .6 : Montage d'hydro –distillation

I.2.3.2. La distillation par entraînement à vapeur d'eau

Est le procédé le plus utilisé pour obtenir les huiles essentielles. Une source de chaleur chauffe un alambic qui contient de l'eau et les végétaux disposés sur un plateau. La chaleur entraîne la formation de vapeur qui traverse les végétaux et emporte avec elle les molécules aromatiques. On récupère un liquide composé d'eau et d'huile essentielle. L'huile essentielle plus légère, se sépare de l'eau. Cette méthode apporte une amélioration de la qualité des huiles essentielles obtenues en diminuant les altérations liées au procédé de distillation figure [21].

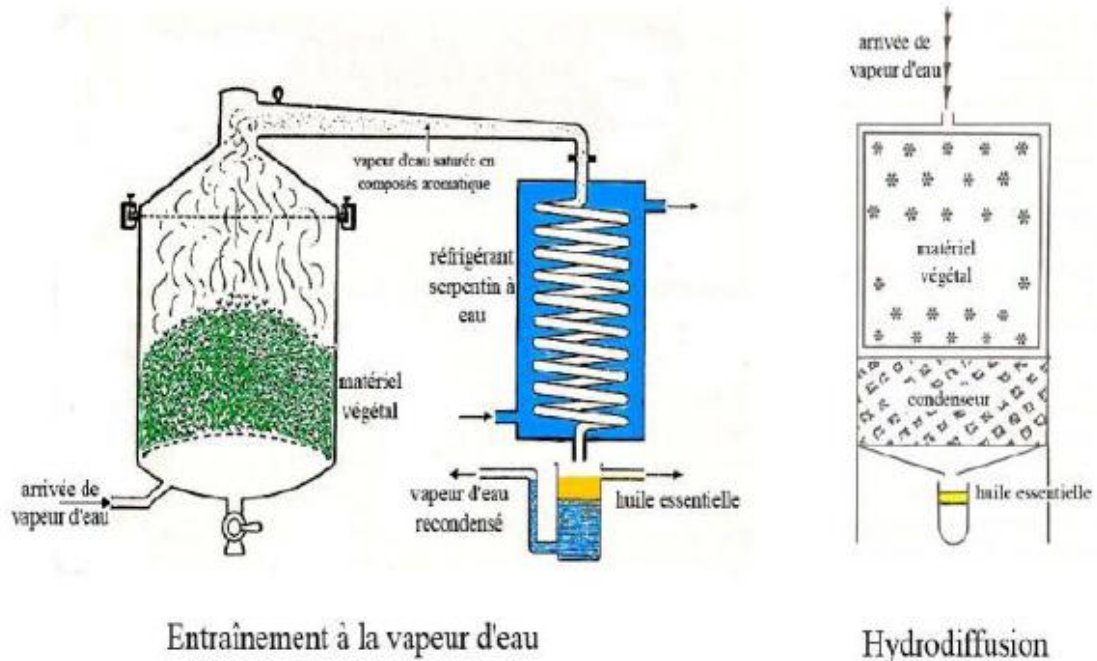


Figure I.7 : Entraînement à la vapeur d'eau

I.2.4. Les huiles essentielles de *L'Artémisia herba*:

L'HE d'*Artémisia herba* est de couleur jaune, d'odeur forte et aromatique, soluble dans les solvants organiques, plusieurs composés ont été mis en évidence par certains auteurs chez *Artémisia herba alba* dans différents pays, seulement les plus importants à nombre de 35 ont été identifiés parmi eux au Maroc, 22 en Espagne [22].

L'HE de *L'Artémisia herba* est excitant à l'état spontané. I. Fertein, Avignon et Euthsegal, qui ont identifié 36 composés.

I.2.5. Constituants chimiques des HE de *L'Artémisia herba*

L'HE de l'armoise blanche en petite quantité 0.02 à 0.20% d'une huile essentielle contient : 90% de cinéol.

Des traces de thuyone.

Lactone sesquiterpénique (santonine) dans les sommités fleuries, cette lactone sesquiterpénique est surtout efficace vis-à-vis des nématodes (*Ascaris*) [23].

Tableau I.1 : commercial des huiles essentielles de L'Artémisia herba

Non	Origine botanique	Famille	Couleur	densité	Solubilité (1 vol dans 12 vol alcool)	Constituants principale
Armoise	Artémisia Vulgaris	Composée	Jaune très pale	980-990	Vol alcool à 90°	Cinéol +thyone

Ces éléments minéraux qui ont été caractérisée dans les tissus végétaux sont très nombreux, on trouvent constamment, en quantité assez notable, C ,H ,O, Mg, Ca Fe, K ... d'autre ce rencontrant le plus souvent en proportion moindre que les précédent F , Cl , Br. Si B Al Mn Zn . Enfin quelque une quantité infimes ne prouvent être mise en évidence et doses grâce à des technique dextrement délicates Se, As Sb Ni, Co Ag, Cu, Ti, Cr,ect (jacotot et al 1992)

Les études extérieur est ressent sur la composition chimiques des huiles essentielles des L'Artémisia herba en permis de classe les défèrent peuplement suivant leurs composition majoritaires. Dans le cas des huiles essentielles, seules sont rencontrés les terpènes les plus volatiles s'est à dire ceux dont de poids moléculaire n'est pas trop élevée a savoir :

- Les monoterpènes dont la formule générale est $C_{10}H_{16}$
- Les sesquiterpène dans la formule générale est $C_{15}H_{24}$
- Ils prouvent être acyclique, monocyclique ou bi cyclique [24].

Tableau I.2 : la composition chimique de l'huile essentielle de L'Artémisia herba est donnée par un chromatographe en phase gazeuse [25]. Elle est regroupée dans le tableau I.2.

composition	(%)
β -thujone	31,50-41,23
camphre	16,20-24,58
Cineol 1,8	0,12-9,86
camphene	3,14-4,25
sabinene	0,45-2,33
α -pinene	0,07-0,11
β -pinene	0,1-0,35
p-cymene	0,3-3,4
α -terpinene	0,01-0,52
α -thujone	2,25-5,55
α -terpineol	0,2-0,6
carvone	0,23-0,3

La figure II.4 montre le composé : β -Thujone le plus essentiel, qui représente 40 % sur la totalité de composition de l'huile essentielle de L'Artémisia herba. Ce composé c'est un oxydant et celui qui va réagir avec la surface de l'acier donnant une couche protectrice.

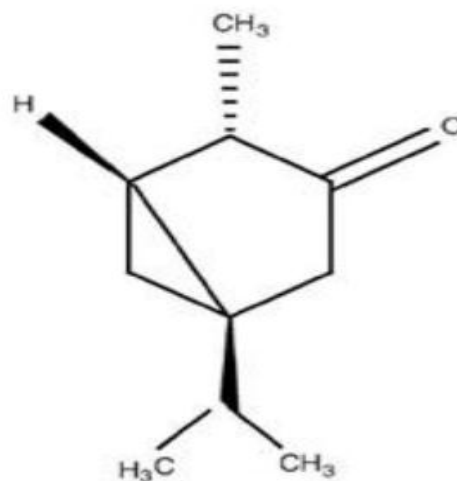


Figure I.4 : Molécule . β -Thujone

CHAPITRE II
MATÉRIAUX, TECHNIQUES ET CONDITIONS
EXPÉRIMENTALES

II.1.INTRODUCTION

En raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur faible coût, les aciers au carbone sont des matériaux qui sont largement utilisés dans l'industrie. Leurs applications s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composés électroniques ou les coques de certains bateaux. Les outils de coupe et les pièces couramment usinées sont également et en grande majorité constitués de métaux ferreux. Dans ce contexte, ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives les rendant de fait, vulnérables face à la corrosion (échauffement, hydrodynamique,...). L'étude de l'inhibition de la corrosion acide de ces matériaux, constitue donc un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie, notamment dans les bains de décapage des métaux et pour le nettoyage des installations industrielles.

II.2. Matériau utilisé

II.2.1 Analyse chimique et métallographique

Le matériau testé dans cette étude est l'acier laminé, désigné par la norme DIN St52-3 et par la norme française AFNOR A 52-3.

Des analyses métallographiques et chimiques ont été effectuées, au Complexe Pelles et Grues (C.P.G) – AIN SMARA- sur des échantillons.

Le Tableau II.2 résume les compositions obtenues. Dans le Tableau II.1 figure la composition chimique théorique de même acier.

Tableau II.1: Analyse typique de l'acier A 52-3(Teneur théorique)

Elément (autres que Fe)	C_{MAX}	Mn_{MAX}	Si_{MAX}	P_{MAX}	S_{MAX}
Teneur (%) (théorique)	0.22	1.50	0.30	0.05	0.05

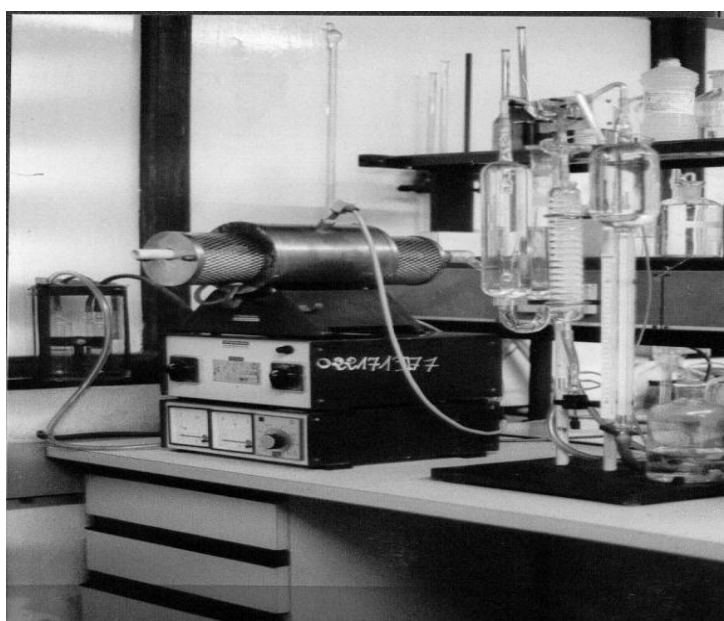
Tableau II.2: Analyse typique de l'acier A 52-3(Teneur expérimentale)

Elément (autres que Fe)	C	Mn	Si	P	S
Teneur (%) (expérimentale)	0.135	1.50	0.30	-	-

Les teneurs en éléments normaux d'élaboration Mn, Si, P, S ainsi que N et O (quelques millièmes de %) sont relativement faibles. La faible proportion de ces éléments permet de se baser sur le diagramme Fe-Carbone; les frontières seront très peu déplacées par leur présence. Toutefois, malgré leurs basses teneurs, les éléments "résiduels" affectent considérablement le comportement mécanique de l'acier.

II.2.2. Dosage de carbone

Le carbone contenu dans un échantillon d'acier brûle complètement dans un courant d'oxygène en excès, à une température d'environ 1250°C et forme du dioxyde de carbone, pour cette combustion on utilise un four à tubes dont la chambre à combustion est un tube en céramique dans lequel on introduit la nacelle à combustion contenant l'échantillon pesé (figure II.1).

**Figure II.1 : carbomètre**

II.2.3. Analyse spectrale

À l'aide d'appareil d'excitation, un arc à courant alternatif est initié, entre l'échantillon posé sur la table d'analyse et la contre électrode. Comme contre électrode, on utilise en général une électrode disque en cuivre (figure II.3).

En excitant l'échantillon une lumière blanche jaillit, ce dernier est un mélange de rayonnement visible de différentes longueurs d'onde et également de divers couleurs, chaque élément chimique émet lorsqu'il est excité, un rayonnement spécifique d'une couleur et d'une longueur d'onde déterminée, qui lui est propre. La composition d'un échantillon est de ce fait identifiable par le rayonnement lumineux tel que son angle de réfraction, en passant d'un milieu à un autre dépend de la longueur d'onde.

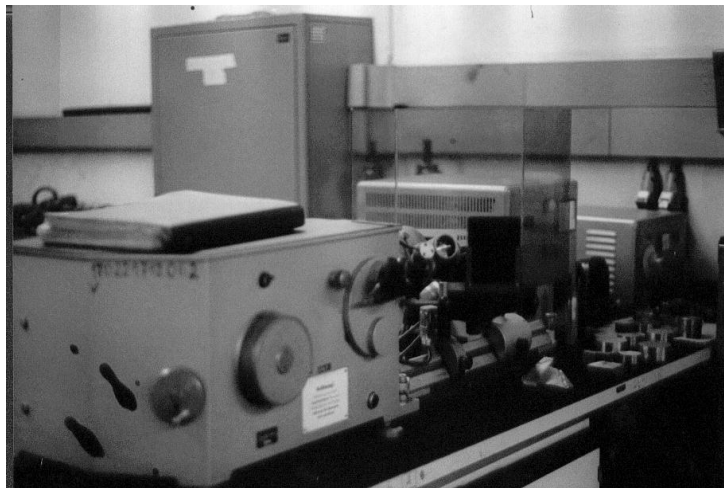
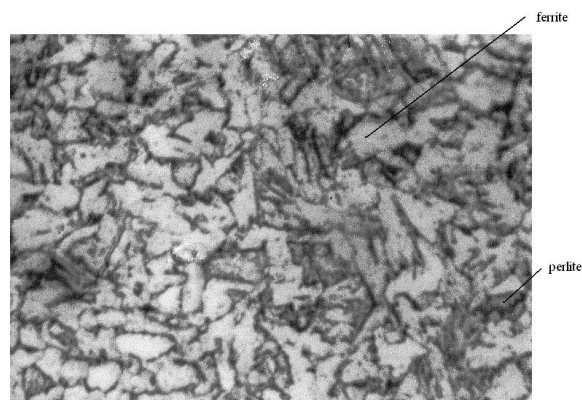


Figure II.2 : Spectravist

II.2.4. Structure

Une observation, après attaque métallographique de la surface de l'acier, a permis de vérifier sa composition. En particulier, les différentes phases constitutives ont pu être mises en évidence. L'attaque est effectuée en trempant quelques secondes l'acier, préalablement poli, dans une solution de Nital (mélange d'acide nitrique et d'alcool dans un rapport de 3%). Une analyse au microscope révèle les deux phases en présence. Comme le présente la figure II.3, la ferrite ou phase α apparaît bien plus claire que la perlite, constituée de ferrite et cémentite ($\alpha + Fe_3C$).



**Figure II.3.: Photographie par microscope de la surface de l'acier A52-3.
Photo structure grossissement 300X**

II.2.5. Préparation de la surface à étudier

Avant que l'échantillon soit immergé dans la solution considérée, il subit le protocole opératoire suivant:

Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par polissage sous eau au papier abrasif au carbure de silicium de granulométrie décroissante allant jusqu'au grain 1200. Ces échantillons sont ensuite rincés à l'eau bi-distillée, dégraissés par l'acétone et séchés à l'air ambiant avant utilisation.

II.2.6. Préparation des solutions

II.2.6.1. Electrolytes

La solution HCl 1M est préparée à partir de HCl 37% (Merck) et d'eau bidistillée. Le milieu d'essai est laissé à l'air libre.

II.2.6.2. L'effet de la concentration de l'acide

On a étudié l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la corrosion de l'acier.

La figure II.4 représente la variation de la perte de masse (W_t) avec la durée d'immersion, pour différentes concentrations de HCl à 20°C.

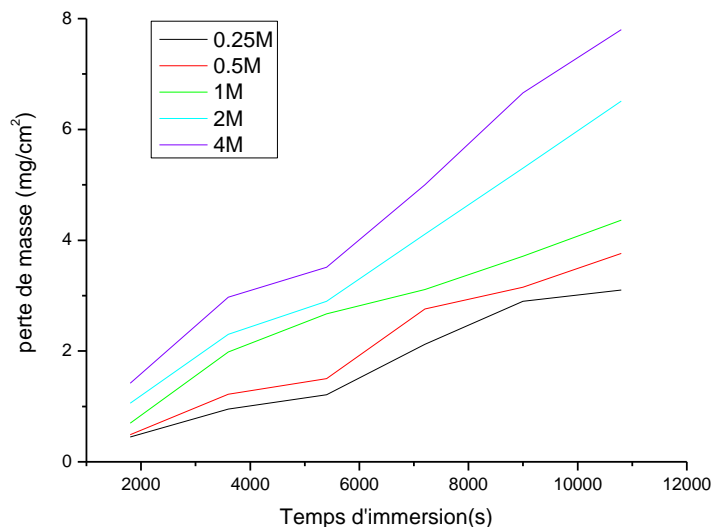


Figure. II.4. Variation de la perte de masse moyenne de l'acier (W_t) avec le temps d'immersion pour différentes concentrations de HCl.

Selon les résultats obtenus nous avons montré que la perte de masse augmente lorsque la concentration de l'acide HCl augmente. La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du nombre de protons de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution, augmente l'agressivité du milieu.

II.2.6.3. INHIBITEURS

1. Matériel végétal

Les échantillons de L'Artémisia herba de la partie aérienne (tiges, feuilles) ont été récoltés au mois de mars et mois d'avril dans la wilaya de M'SILA.

L'échantillon ramène au laboratoire est nettoyé et étalé sur des papiers filtre, séché dans une pièce à l'abri de la lumière et à la température ambiante, une fois la matérielle végétale est sec, les organes concéderaies la partie aérien sont séparees de leurre tiges

2. Extraction des huiles essentielles

L'extraction des huiles essentielles de L'Artémisia herba a été effectuée par Hydrodistillation dans un appareil de type Clevenger (figure II.5) au laboratoire 2 de la Faculté des sciences l'université de MSILA. Une ébullition pendant trois heures de 50 g de matériel végétal

(L'Artémisia herba) (séché à l'ombre et broyé) avec un 500ml d'eau dans un ballon de 1 litres surmonté d'une colonne de 60 cm de longueur reliée à un réfrigérant. La récupération de l'huile se fait à l'aide d'une ampoule à décanté.

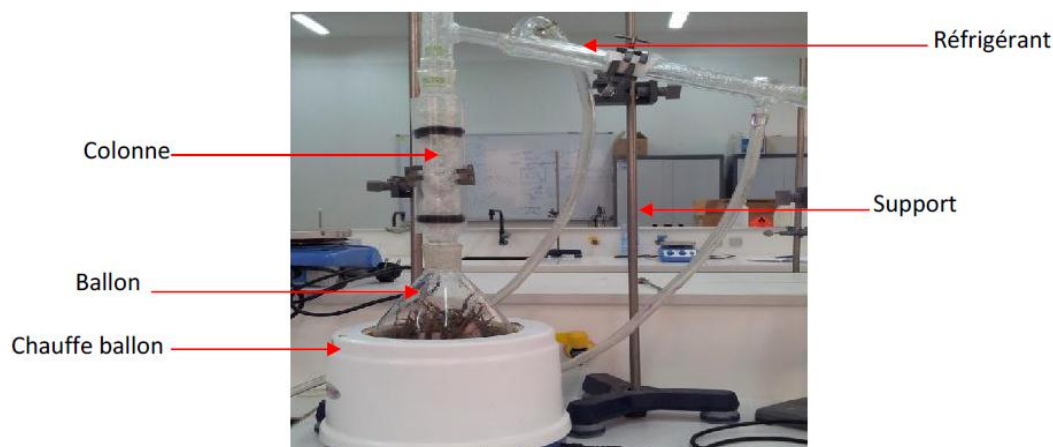


Figure II.5: Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles de L'Artémisia herba par la méthode d'hydrodistillation

3. Détermination du rendement en huile essentielle

La teneur en huile essentielle exprimée en millilitre par rapport à 100g de la matière sèche de L'Artémisia herba et calculée par la relation suivante :

$$T_{HE} = \left[\frac{V}{M_s} \right] \times 100 \quad (1)$$

T_{HE} : teneur en huile essentielle

V : volume d'huile essentielle recueilli (ml)

M_s : masse de la plante de L'Artémisia herba en poudre (g)

Le rendement en HE de L'Artémisia herba est calculé d'après la relation (1) :

$$T_{HE} = \left[\frac{0.4}{100g} \right] \times 100 = 0.40\%$$

Le rendement en HE de L'Artémisia herba égale à 0.40 %

II.3. Dispositif expérimental

II.3.1. Méthode par perte de masse

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

II.3.2. Dispositifs

- un bain marie (Kottermann Labrtechnik) a été utilisé pour le maintien de l'électrolyte à la température désirée.
- des béchers de 250ml.
- des fils isolés utilisés comme support des échantillons.
- des papiers abrasifs (Lynx) de granulométrie (SiC100- SiC2000) utilisés pour le polissage des échantillons.
- une balance de précision (Sartorius BL. 60B).

II.3.3. Mesure le taux et la vitesse de corrosion

Le taux de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminé par la formule suivante :

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

m_0 (mg) : la masse de l'échantillon avant l'essai.

m_1 (mg) : la masse de l'échantillon après l'essai.

Δm (mg) : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon.

La vitesse de corrosion (V) est déterminée par la l'équation suivante :

$$V = \frac{\Delta m}{St} \quad (2)$$

S : la surface exposée en cm^2 .

t : le temps d'exposition dans la solution en heure.

II.3.4. L'efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice (E%) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E(\%) = \left[1 - \frac{V'_{corr}}{V_{corr}} \right] \times 100 \quad (3)$$

V_{corr} et V'_{corr} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

CHAPITRE III
RESULTAS ET DISCUSSIONS

III.1. INTRODUCTION

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide sans et avec addition de composés organique, à savoir les huiles essentielles de L'Artémisia herba, sera évalué en utilisant Méthode par perte de masse.

Lors de cette étude expérimentale, le système métal / solution considérée est composé par :

- un acier au carbone.
- un milieu acide.

Nous avons étudié l'effet d'huiles essentielles de L'Artémisia herba substitués sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

La détermination de la vitesse de corrosion d'un système métal /solution peut être obtenue par plusieurs méthodes classiquement utilisées par les expérimentateurs.

Nous avons utilisé, pour y parvenir, la mesure de pertes de masse. Puis, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption (ΔG , ΔH et ΔS) à partir des isothermes d'adsorption.

III.2. SOLUTIONS

La solution acide est préparée à partir de la solution commerciale, acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour l'inhibiteur est de 0,05 g/l à 2 g/l. Cette gamme de concentrations a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif.

III.3. Etude gravimétrique

III.3.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

Les mesures de perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les dimensions des échantillons d'acier utilisés ; sont 1 cm × 1 cm × 0,5 cm. Ces échantillons sont immergés dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations d'huile essentielle de L'Artémisia herba. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 1 h d'immersion, à une température de 20°C à l'air atmosphérique. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante:

$$E(\%) = \left[1 - \frac{V'_{corr}}{V_{corr}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Où V_{corr} et V'_{corr} représentent respectivement les vitesses moyennes de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Le tableau **III.1** donne les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice ($E\%$) calculées par gravimétrie pour différentes concentrations d'huiles essentielles de L'Artémisia herba en milieu chlorhydrique molaire.

Tableau III.1. Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations d'huiles essentielles de L'Artémisia herba pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 20°C Pendant 1heures

Conc (g/l)	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E(%)
0	1.983	-
0.05	0.720	63.7
0.5	0.450	77.3
1	0.210	89.4
2	0.105	94.7

4	0.100	94.9
---	-------	------

Nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 94,9% en présence d'inhibiteur.

L'analyse des résultats dans le tableau III.1 nous montre clairement que ce composé possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

La variation de l'efficacité inhibitrice (E) de ce composé avec leur concentration, est reportée sur la figure III.1.

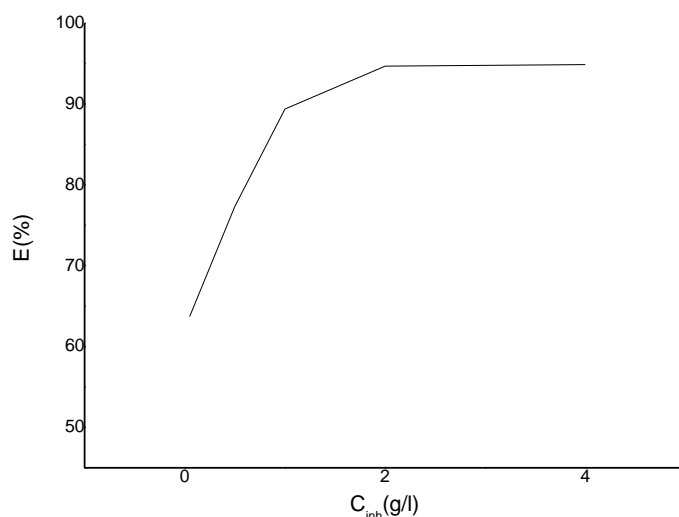


Figure III.1. Effet de la concentration d'huiles essentielles de *L'Artemisia herba* sur l'efficacité inhibitrice (E) de la corrosion de l'acier dans HCl 1M .

Cette figure montre qu'il existe, une concentration critique pour laquelle l'efficacité de l'inhibiteur atteint une valeur maximale. En effet, à la concentration de 4 g/l, l'inhibiteur

présente une efficacité maximale de 94.9%. Dans la suite de ce travail, le domaine de concentration étudiée sera limité aux concentrations critiques, à savoir 2g/l.

III.3.2. Influence de la durée d'immersion sur la vitesse de corrosion

Des expériences sur des plaques d'acier en milieu HCl 1 M à 20°C, en l'absence et en présence de l'huile essentielle de L'Artémisia herba à différentes concentrations, et pendant des durées variées ont été réalisées.

La figure III.2 représente la variation de la perte de masse (W_t) avec la durée d'immersion, pour différentes concentrations, en huile essentielle de L'Artémisia herba.

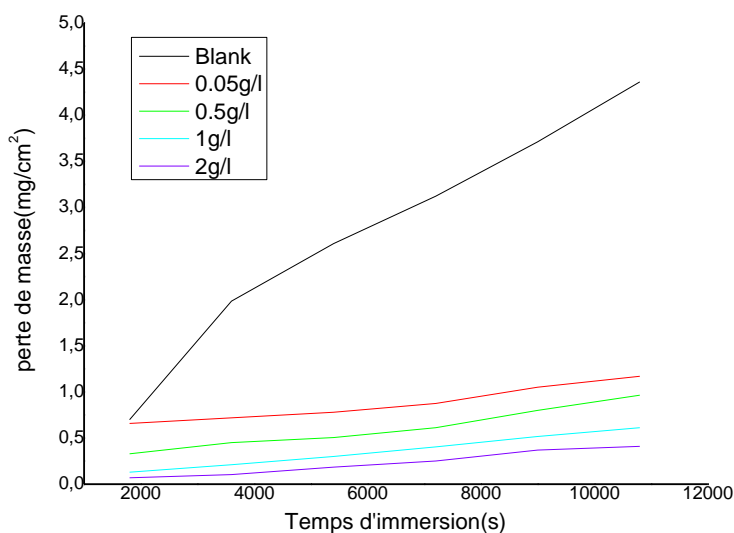


Figure. III.2. Variation de la perte de masse moyenne de l'acier (W_t) avec le temps d'immersion dans HCl 1 M pour différentes concentrations de l'huile essentielle de L'Artémisia herba.

On remarque (figure III.2) que la perte de masse est considérable avec le temps dans la solution qui contient HCl seul tandis qu'elle est très faible voir même négligeable dans les solutions qui contiennent les inhibiteurs. Après trois heures la perte de masse est de 4.363 mg /

cm² pour la solution d'acide seul, tandis qu'elle ne dépasse pas 0.410 mg / cm² pour les solutions qui contiennent les inhibiteurs (2g/l).

III.1.1.3. Influence de la température sur la vitesse de corrosion

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [26]. Le mécanisme d'inhibition est amélioré partiellement aux températures élevées. [27]

Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion, le pouvoir inhibiteur et le taux de recouvrement (θ) des composés étudiés, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 20-60 °C à l'aide des mesures gravimétriques.

Le tableau III.2 donne les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}), le pourcentage de l'efficacité inhibitrice (E) et le taux de recouvrement (θ) déterminée pour une durée d'immersion d'une heure à une concentration de 1 g/l de l'inhibiteur en milieu chlorhydrique molaire à l'air atmosphérique, pour différentes température.

θ est calculé par la relation suivante :

$$V'_{corr} = (1 - \theta)V_{corr} + V_{sat} \quad (2)$$

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\theta = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr} - V_{sat}} \quad (3)$$

Où V_{corr} , V'_{corr} et V_{sat} sont les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur et quand la surface est entièrement couverte.

Comme $V_{corr} \gg V_{sat}$ donc :

$$\theta = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \quad (4)$$

Tableau III.2. Influence de la température sur la vitesse moyenne de corrosion (V_{corr}) de l'acier dans HCl 1 M , l'efficacité inhibitrice (E)et sur le taux de recouvrement du composé l'huile essentielle de L'Artémisia herba . Durée d'immersion 1 h

HCl				l'huile essentielle de l'armoise			
T/°C	V_{corr} mg cm ⁻² .h ⁻¹	E (%)	θ	T/°C	V_{corr} mg cm ⁻² .h ⁻¹	E (%)	θ
20	1.983	-	-	20	0.210	89.4	0.894
30	2.310	-	-	30	0.480	79.2	0.792
40	7.595	-	-	40	2.381	68.6	0.686
50	13.000	-	-	50	4.170	67.9	0.679
60	17.660	-	-	60	6.300	64.3	0.643

On utilise l'équation d'Arrhenius pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la vitesse de corrosion et considèrent donc que le logarithme de la vitesse de corrosion V_{corr} est une fonction linéaire de T^{-1} :

$$\ln V_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

Où E_a représente l'énergie d'activation apparente et A le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.

La figure III.3 représente le tracé en coordonnées d'Arrhénius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier dans HCl en l'absence et en présence de l'huile essentielle de L'Artémisia herba, à une concentration fixée à 1g/l. Les valeurs des énergies d'activation obtenues à partir de ces droites est 74.6 kJ mol⁻¹. Dans HCl 1 M E_a vaut 52.6 kJ mol⁻¹, cette valeur est en accord avec les données de la littérature [28].

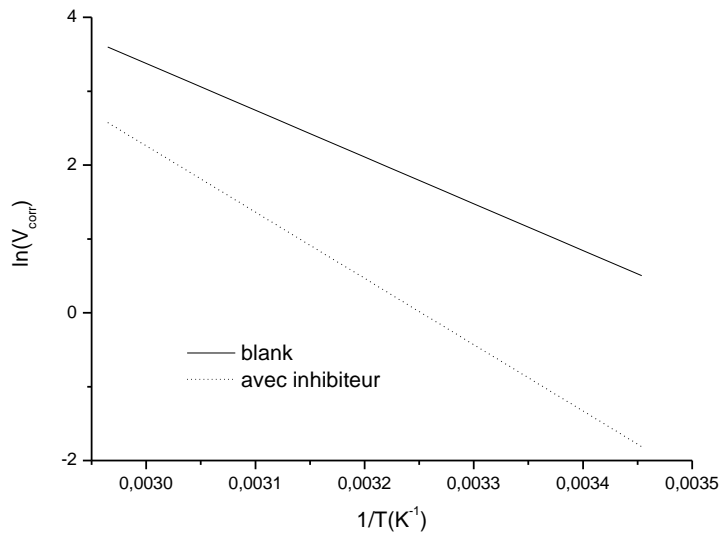


Figure III.3. Diagramme d'Arrhénius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence d'inhibiteur.

A partir des résultats obtenus nous constatons que :

- les énergies d'activation en présence de l'huile essentielle de L'Artémisia herba est Supérieures à celle correspondante à HCl 1M seul.
- l'énergie d'activation E_a augmente quand la concentration de l'inhibiteur dans le milieu devient de plus en plus grande, alors que l'efficacité E diminue lorsque la température augmente. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal.
- -Le taux de recouvrement, très faible aux températures plus élevées, suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation.
- la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'huile essentielle de L'Artémisia herba est de 74.6 kJ mol^{-1} . Ceci confirme que le composé participe à une adsorption physique plus forte par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace.

Une formule alternative de l'équation d'Arhenius (5) permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [29] :

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (6)$$

Où h est la constante de Plank, N est le nombre d'Avogadro, ΔH_a° est l'enthalpie d'activation et ΔS_a° est l'entropie d'activation.

La variation de $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite, avec une pente de $(\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R)$ [28]. Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° .

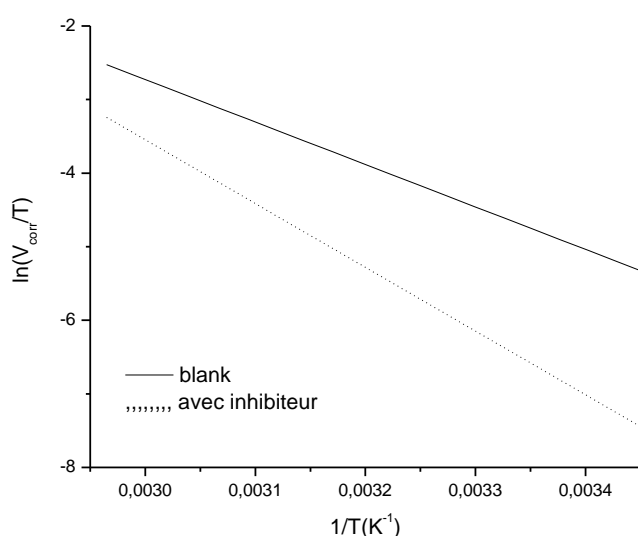


Figure III.4. Variation de $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température.

Les valeurs des enthalpies ΔH_a° et des entropies ΔS_a° sont données dans le tableau IV.3.

Tableau III.3. Enthalpie ΔH_a° et entropie ΔS_a° d'activation pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs.

composé	ΔH_a° (KJ/mol)	$-\Delta S_a^\circ$ (J/mol)
blank	48.0	76.4
Avec inhibiteur	72.0	11.1

Les signes positifs des enthalpies ΔH_a° reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a° impliquent que le

complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [29 ,30].

IV.3.4. Isotherme d'adsorption

L'adsorption de l'huile essentielle sur la surface de l'acier au carbone a été étudiée d'après l'équation d'isotherme de Langmuir, écrite sous la forme équation [31] :

$$\theta = \frac{V_0 - V_i}{V_0 - V_m} \quad (7)$$

Sachant que V_m est la perte de masse de l'acier où la concentration d'inhibiteur est maximale. Cette isotherme est basée sur trois hypothèses: l'adsorption ne peut pas procéder au delà d'une monocouche, tous les emplacements sont égaux et enfin les capacités d'adsorber une molécule sont indépendantes de l'emplacement voisin occupé. L'équation peut être réécrite sous la forme linéaire:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (8)$$

où K désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

L'isotherme d'adsorption peut être déterminée si le mode d'action de l'inhibiteur est dû principalement à l'adsorption sur la surface métallique (c-à-d à son blocage). Le type de l'isotherme d'adsorption peut fournir des informations supplémentaires concernant les propriétés inhibitrices des composés testés.

Afin de déterminer le type d'isotherme correspondant à l'adsorption de l'huile essentielle de L'Artémisia herba, les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) ont été calculées à l'aide des mesures de perte de poids. Selon le rapport $E(\%)/100$. Plusieurs isothermes d'adsorption ont été évaluées et l'isotherme d'adsorption de Langmuir s'est avéré le meilleur modèle capable de décrire l'adsorption des composés étudiés. L'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}} \quad (9)$$

La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration de l'huile essentielle de L'Artémisia herba est linéaire avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,998 (figures IV.6). Les valeurs des pentes sont très proches de 1, confirmant que l'adsorption des l'huile essentielle de L'Artémisia herba en milieu chlorhydrique molaire obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

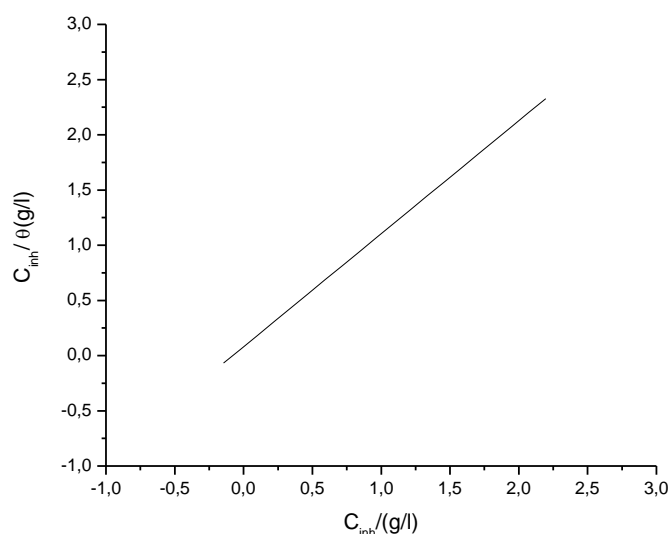


Figure III.5 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de l'huile essentielle de L'Artémisia herba à 20°C.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir a été utilisée, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques. La valeur de la constante d'équilibre (K) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (10)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol l^{-1}) [22]. L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) peut donc être calculée (Tableau III.4) Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la

surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° , voisines de -20 kJ.mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ.mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [13]. Les valeurs de ΔG_{ads}° calculées sont voisines de -20 kJ.mol^{-1} dans le cas l'huile essentielle de L'Artémisia herba, montrant que ces inhibiteurs sont physisorbés sur la surface métallique (tableau III.4).

Tableau III.4 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'huile essentielle de L'Artémisia herba dans HCl 1M

	K (M⁻¹)	R	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ mol⁻¹)
Avec inhibiteur	351.99	0.998	24.01

La valeur négative de enthalpie libre d'adsorption (ΔG_{ads}°) indique une adsorption spontanée des inhibiteurs sur l'acier.

Conclusion

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier A52 dans l'acide chlorhydrique 1M par l'extrait de plante de l'Artémisia herba (huile essentiel), biodégradable et respectueux de l'environnement, les huiles sont des candidats potentiels à la protection d'aciers en milieu acide.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'huile essentielle de l'Artémisia herba s'est articulée autour de deux axes principaux.

Le premier a été consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur de l'extrait de plante de l'Artémisia herba sur l'acier A52 en milieu HCl 1M. Pour ce faire, l'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur a été étudiée par la méthode gravimétrique (la perte de masse).

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 2 g/L de l'huile essentiel de l'Artémisia herba. La courbe de la variation de la vitesse de corrosion a montré une diminution forte de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'huile essentiel.

L'effet du temps d'immersion a également été réalisé, cette étude effectuée pour une concentration de 2 g/L de l'huile essentiel a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique.

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 20-60 °C. Ils ont montré que l'augmentation de la température induit une diminution de l'activité inhibitrice. En effet, pour une concentration de 1 g/L de l'huile essentielle, le pouvoir protecteur de 8.4% à 20 °C n'est plus que de 64.3 % à 60 °C. Au delà la température 20°C, les pouvoirs protecteurs sont diminués. De plus, le tracé de l'isotherme de Langmuir a montré que l'adsorption de l'huile obéit à l'isotherme de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est mono moléculaire et que les interactions entre particules absorbées sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence la physisorption des molécules de l'huile sur la surface à travers plusieurs paramètres thermodynamiques :

L'énergie d'activation (E_a) du processus de dissolution de l'acier qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur ; les valeurs positives de l'enthalpie d'activation H_a et les valeurs élevées de l'entropie d'activation (S_a). La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température suggère également la physisorption des molécules de l'huile.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] NEFF, D. Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés. Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne, 2003.
- [2] LE BOZEC, N. Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers en eau de mer naturelle. Thèse de doctorat (Spécialité Chimie Fine) de Université de Bretagne Occidentale, 2000.
- [3] YEAGER, E. Journal of Molecular Catalysis. 38, 5. 1986.
- [4] DELAHAY, P.J. Electrochem. Soc. 97, 50.1950.
- [5] WILEY, J .F. Laque, Marine corrosion, causes and prevention.1975.
- [6] BOMMERSBACH, P. Evolution des propriétés d'un film de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. Thèse de doctorat , Ecole doctorale Matériaux de Lyon Spécialité : Microstructure et comportement mécanique et macroscopique des matériaux – Génie des matériaux 2005.
- [7] PAYAN, S. Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module. Thèse de doctorat, SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée , École doctorale des sciences chimiques, l'université BORDEAUX I, 2001.
- [8] AYMONIER, C. Traitement hydrothermal de déchets industriels spéciaux. Données pour le dimensionnement d'installations industrielles et concepts innovants de réacteurs sonochimique et électrochimique. Thèse de doctorat , UNIVERSITE DE BORDEAUX, 2000.
- [9] JAUBERT, L. Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables. Thèse de doctorat , Ecole doctorale Matériaux de Lyon Spécialité : Microstructure et comportement mécanique et macroscopique des matériaux - Génie des matériaux, 2004
- [10] PHILIBERT, J., Vignes, A., Bréchet, Y., Combrade, P. Métallurgie – Du minerai au matériau, Cinquième partie: La corrosion, Ed. Masson, Paris, 1998.
- [11] P.FLIED. Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Comité des techniciens, Paris, 1990.
- [12] H.E.Waldrip," Corrosion" 4 (1948) p 61.
- [13] E. Hamner Norman," Scope and importance of inhibitor technology. In : Et By C.C. Nathan, Houston, NACE" Corrosion Inhibitors 1973, p.28-41.

- [14] C. Fiaud, C. Lemaitre Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. " Lavoisier, Paris . " (2002).p52
- [15] G Debuinge. "Larousse des plants qui guérissent ". Paris,. (1974)
- [16] M. Harabielle, " Contribution a l'étude chimique de l'huile essentielle d'Artémisia pontica". (1976)
- [17] F Baba aissa, . Encyclopédie des plants utiles "flore d'Algérie et du Maghreb ". Edition : libraire Moderne. Ruiba (2000) 20-21 p.
- [18] J. Bardin , . M Dictionnaire III user des plantsmédicinales et des médecines douces Edition de Lodi. Paris (2004)p 31.
- [19] Y. Mahmoudi,. 51991° Lathrapeutique par les plantes les plus communes en algerie "palais de livre ". Blida.120p.
- [20] S Burt Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods a review." *Int. J. Food Microbiol* ". **94**: (2004) 223-253
- [21] Cassel, E.; Vargas, R. M. F.; " Industrial Crops & Products"(2009), p 171- 176
- [22] Le grand G Manuel préparateur en pharmacie. Edition Masson. Paris
f lorence Mayer étude de cas en maison de retraite ,université de lorraine 2012Faculte de pharmacie(2012) p 14
- [23] LBouhamed, .Contribution a l'étude des huiles essentielles de l'armoise blanche des différentes régions du sud de tlemcen.
- [24] F Hatier, .Plants sauvages comestibles et photos.Paris.
- [25] M. Benabdellah , M. Benkaddour , "Inhibition of steel corrosion Applied Surface Science" 6212–6217 (2006) p 252
- [26] G.Trabanelli, corrosion 47 (1991) 410.
- [27] R.Walker, corrosion 29 (1973) 290.
- [28] A. Fiala, A. Chibani, A. Darchen, A.Boulkamh, K.Djebbar, appl. Surf.Sci. 253 (2007) 9347.
- [29] A.B.Tadros,B.A.Abdenaby, J.Electroanal.Chem.246(1988)433.
- [30] B.Mernari, H.Elattari, M.Traisnel, E.Bentiss, M.Largrenee, Corros. Sci. 40(1998)391
- [31] Le grand G Manuel préparateur en pharmacie. Edition Masson. Paris

Résumé

L'effet de l'addition de l'huile essentielle de l'Artémisia herba sur la corrosion d'un acier au carbone en milieu HCl 1M à 20°C a été étudié à l'aide d'une méthode gravimétrique. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de dissolution de l'acier dépend de la concentration du produit (huile essentielle) et le temps de séjour (immersion). L'efficacité inhibitrice de la corrosion atteint une valeur maximale d'environ 89.4 % pour une concentration 1 g/l de l'huile. Une interaction électrostatique (adsorption physique) est mise en évidence entre les molécules chargées de l'huile et la surface de l'acier permettant de former une couche protectrice et insoluble. L'augmentation de la température du milieu à 60 °C diminue l'efficacité inhibitrice de corrosion jusqu'à une valeur de 64.3 %.

Mots clés : corrosion, acier au carbone, inhibitrice de corrosion, l'Artémisia herba.

Abstract

The effect of the addition of the essential oil of Wormwood on the corrosion of carbon steel in 1M HCl medium at 20 ° C was studied by gravimetric tests. The results obtained showed that the dissolution rate of the steel depends on the concentration of the compounds (essential oil) and the residence time (immersion). The maximal value of the inhibitory efficiency has been valued 89.4% for a concentration of 1 g / l of the oil. An electrostatic interaction (physical adsorption) is demonstrated between the charged molecules of the oil and the surface of the steel making it possible to form a protective and insoluble layer. Increasing the temperature of the medium to 60 ° C decreases the corrosion inhibitory Efficiency to a value of 64.3%.

Key words: corrosion, carbon steel, inhibitor, Wormwood.

المخلص

تمت دراسة تأثير إضافة الزيت العطري للشيح على تآكل الفولاذ في وسط حمض الهيدروكلوريك 1مولار عند 20 درجة مئوية باستخدام طريقة قياس فقدان الوزن . أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن معدل انحلال الفولاذ يعتمد على تركيز المادة المضافة (الزيت الأساسي) وزمن الغمس في المحلول. تصل فعالية المثبط للتآكل إلى قيمة قصوى تبلغ حوالي 89.4% لتركيز 1 غ/ لتر من الزيت. يظهر تفاعل كهروستاتيكي (الامتزاز الفيزيائي) بين جزيئات الزيت المشحونة وسطح الفولاذ مما يجعل من الممكن تكوين طبقة واقية وغير قابلة للذوبان. زيادة درجة حرارة الوسط إلى 60 درجة مئوية يقلل من فعالية المثبط للتآكل إلى قيمة 64.3 %.

الكلمات المفتاحية: التآكل, الفولاذ, مثبط التآكل, الشيح.