

N° d'ordre : 3082

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre des Sciences de Matériaux

Structure de Recherche : Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement

Discipline : Chimie-physique

Spécialité : Électrochimie-Corrosion-Matériaux

Présentée et soutenue le 07/04/2018 par :

Hind BOURAZMI

Valorisation de Salvia Officinale, une plante marocaine aux activités antioxydantes et aux propriétés anticorrosives

JURY

Abdelkbir BELLAOUCHOU	PES, Faculté des sciences Rabat	Président
Mohamed TABYAOU	PES, Faculté des sciences Rabat	Directeur de Thèse
Abdellah GUENBOUR	PES, Faculté des sciences Rabat	Rapporteur
Omar BENALI	PES, Faculté des sciences Kénitra	Rapporteur
Hassane OUDDA	PES, Faculté des sciences Kénitra	Rapporteur
Ahmed GHANIMI	PH, Faculté des sciences Rabat	Rapporteur /Examinateur
Lhou MAJIDI	PES, Faculté Polydisciplinaire Errachidia	Examinateur
Abdlkader ZARROUK	PH, Faculté des sciences Oujda	Examinateur

Année Universitaire : 2018/2019

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, Je remercie **DIEU** pour sa grâce et ses bénédictions qui m'ont soutenu et m'ont aidé à accomplir ce travail avec succès.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction de Messieurs les Professeurs **Mohamed TABYAOUI** et **Abdellah GUENBOUR**.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur **Mohamed TABYAOUI**, Professeur de l'enseignement supérieur, Vice doyen des affaires académiques à la Faculté des Sciences de Rabat, qui fut pour moi un directeur de thèse attentif et disponible malgré ses nombreuses charges. Il a toujours su mettre à notre disposition le matériel nécessaire à la réussite de ce travail. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris.

Ma reconnaissance va également à Monsieur **Abdellah GUENBOUR**, Professeur de l'enseignement supérieur de la Faculté des Sciences de Rabat et Directeur du laboratoire LMNE, de m'avoir co-encadré. Il m'a éclairé de ses conseils tout au long de ce travail et m'a fait bénéficier de sa grande expérience dans le domaine de la recherche expérimentale appliquée à l'étude des phénomènes de corrosion.

Je tiens à exprimer ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur **Abdelkbir BELLAOUCHOU**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse et pour les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie également Monsieur **Hassan OUDDA**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Kénitra, pour la bienveillance qu'il me témoigne en acceptant de faire partie de mon jury autant que rapporteur.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur **Omar BENALI**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Kénitra, pour la bienveillante attention qu'il a accordée à ce travail, pour la participation à ce jury et pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur **Ahmed GHANIMI**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir bien voulu être un rapporteur et examinateur de cette thèse et de faire partie de mon jury.

Je remercie aussi Monsieur **Lhou MAJIDI**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté Polydisciplinaire d'Errachidia, pour sa participation à mon jury de thèse en qualité d'examineur de mon travail.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur **Abdelkader ZARROUK**, Professeur à la faculté des Sciences de Oujda, pour ses conseils, sa disponibilité et ses discussions scientifiques. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail.

Je remercie également tous mes collègues du laboratoire pour l'ambiance fantastique au sein du groupe et pour leur aide au cours des années que j'ai passé dans le laboratoire, Yasmina, Siham, Younes, Manassé, Hassan, Khadija, Latifa, Soumia, SihamMerci vraiment d'avoir écouté patiemment mes plaintes et mes contentements, nous avons pu franchir ensemble des obstacles, des moments difficiles, nous avons fêté les succès personnels et professionnels.

Merci à mes parents de m'avoir toujours accompagnée et encouragée lors de mes choix. Merci pour votre écoute, vos sages conseils et votre amour infini. Je remercie aussi mes sœurs et mon frère pour leur soutien.

Je remercie mon mari pour tout ce qu'il a fait pour moi, pour son écoute et sa confiance infinie dont il m'a fait preuve.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à l'achèvement de ce travail.

RESUME

Ce travail a pour objectif d'évaluer l'effet d'un inhibiteur organique naturel « la Sauge Officinale » sur la corrosion de l'acier au carbone dans deux milieux acides (HCl 1M, H₂SO₄ 0,5M), ainsi que l'étude de l'activité antioxydante de cette même plante. Les essais électrochimiques et gravimétriques montrent que l'ajout des inhibiteurs dans les deux milieux testés diminue la vitesse de la dissolution du métal, ce décroissement est très remarquable avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Les mêmes résultats ont été observés sous l'influence du temps d'immersion. Les calculs de la chimie quantique basés sur la méthode DFT ont été utilisés dans le but d'étudier le mode d'interaction des inhibiteurs avec la surface de l'acier au carbone. Les analyses de surface effectuées par MEB et XPS montrent la présence d'une couche qui conduit à la diminution de la vitesse de corrosion. L'extrait méthanolique de la plante étudiée est doté d'un pouvoir antioxydant plus important que l'huile essentielle.

ABSTRACT

This work aims to evaluate the effect of a natural organic inhibitor "Salvia Officinalis" on the corrosion of carbon steel in two acidic media (1M HCl, 0.5M H₂SO₄), as well as the study the antioxidant activity of this same plant. The electrochemical and gravimetric tests show that the addition of the inhibitors in the two media tested decreases the rate of dissolution of the metal; this decrease is very remarkable with the increase of the inhibitor concentration. The same results were observed under the influence of immersion time. Quantum chemistry calculations based on the DFT method were used to study the mode of interaction of inhibitors with the surface of carbon steel. The surface analyzes performed by MEB and XPS show the presence of a layer that leads to the reduction of the corrosion rate. The methanolic extract of the studied plant has a greater antioxidant power than the essential oil.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENT	1
TABLE DES MATIERES	4
INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	11
I. GENERALITES SUR LA CORROSION	12
I.1. Définition de la corrosion	12
I.2. Le coût de la corrosion :	12
I.3. Aspect électrochimique de la corrosion.....	13
I.4. Formes de corrosion	14
I.5. Facteurs influençant le taux de corrosion	15
I.6. Lutte contre la corrosion.....	16
II. LES INHIBITEURS DE CORROSION	16
II.1. Définition.....	16
II.2. Utilisation	17
II.3. Modes d'action des inhibiteurs.....	17
II.4. Classement des inhibiteurs	18
II.4.1. Classement selon le domaine d'utilisation	18
II.4.2. Classement selon le mécanisme électrochimique.....	18
II.4.3. Classement selon la formulation de l'inhibiteur	19
II.4.4. Classement selon le mécanisme réactionnel	20
II.5. Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide	21
III. PHENOMENES D'ADSORPTION DES INHIBITEURS	22
III.1. Types d'adsorption	22
III.1.1. Physisorption.....	22
III.1.2. Chimisorption.....	22
III.2. Les isothermes d'adsorption.....	23
III.2.1. Isotherme de Langmuir.....	23
III.2.2. Isotherme de Temkin.....	24
III.2.3. Isotherme de Frumkin.....	24
III.2.4. Isotherme de Freundlich.....	24
IV. PRESENTATION DE LA PLANTE ETUDIEE	25
IV.1. Introduction	25
IV.2. La sauge officinale	25
IV.2.1. Morphologie et habitat de Salvia Officinale.....	25
IV.2.2. Caractéristiques botaniques et habitat de Salvia Officinale	26

V. POUVOIR ANTIOXYDANT	27
V.1. Définition.....	27
V.2. Les classes des antioxydants	28
V.2.1. <i>Additifs alimentaires</i>	28
V.2.2. <i>Antioxydants synthétiques</i>	28
V.2.3. <i>Antioxydants d'origines naturelles</i>	29
V.2.4. <i>Composés phénoliques extraits de végétaux</i>	31
V.3. Méthodes d'évaluation des propriétés antioxydants	31
CONCLUSION	32
RÉFÉRENCES BIBLIOGRPHIQUES	33
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODE	36
I. MATERIELS ET TECHNIQUES :	37
I.1. Matériel végétal :.....	37
I.2. Extraction des huiles essentielles :	37
I.3. Préparation des extraits.....	38
I.4. Détermination du rendement en huile essentielle :	39
I.5. Analyse des huiles par le couplage (CPG/SM)	39
II. ETUDE PHYTOCHIMIQUE	40
II.1. Analyse qualitative	40
II.1.1. <i>Les flavonoïdes</i>	40
II.1.2. <i>Les tannins</i>	40
II.1.3. <i>Les alcaloïdes</i>	41
II.1.4. <i>Les saponosides</i>	41
II.1.5. <i>Les stérols et triterpénoïdes</i>	41
II.1.6. <i>Les terpénoïdes</i>	41
II.2. Analyse quantitative	41
II.2.1. <i>Dosage des polyphénols totaux</i>	41
II.2.2. <i>Dosage des flavonoïdes totaux</i>	42
III. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE :	43
III.1. Piègeage du radical 2,2-diphényl-1picrylhydrazyl (DPPH●).....	43
III.2. Piègeage du ABTS (2,2'-azynobis-[3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid])	44
IV. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTICORROSIVE :	46
IV.1. Matériau et milieu électrolytique :	46
IV.2. Méthode gravimétrique :	51
IV.3. Techniques d'études électrochimiques.....	51
IV.3.1. <i>Méthodes stationnaires</i>	51

IV.3.2.	<i>Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)</i>	54
IV.4.	Conditions expérimentales des essais électrochimiques.....	61
IV.5.	Méthodes d'analyse de surface et de caractérisation.....	61
IV.5.1.	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	62
IV.5.2.	<i>La spectroscopie des photo-électrons (XPS)</i>	63
V.	CALCUL THEORIQUE :	65
V.1.	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	65
V.2.	Détails de calcul	67
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	68
	CHAPITRE III : RESULTATS DU RENDEMENT, DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HE ET EXTRAIT ET ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DE L'EXTRAIT	70
I.	INTRODUCTION.....	71
II.	RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE ET EN EXTRAIT METHANOLIQUE	71
III.	CARACTERISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE	71
IV.	CARACTERISATION DES EXTRAITS	73
IV.1.	Criblage phytochimique	73
IV.2.	Dosage polyphénols et flavonoïdes totaux	74
V.	ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE.....	76
V.1.	Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényle-1- picrylhydrazyl).....	76
V.2.	Test ABTS (Acide 2,2'-azinobis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique))	78
	CONCLUSION	81
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	82
	CHAPITRE IV : EXTRAIT METHANOLIQUE DE LA SAUGE OFFICINALE	84
I.	INTRODUCTION.....	85
II.	ETUDE COMPARATIVE	87
II.1.	Etude gravimétrique	88
II.2.	Etude électrochimique.....	90
II.2.1.	<i>Etude électrochimique stationnaire</i> :	90
II.2.2.	<i>La spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	93
III.	EFFET DE TEMPS D'IMMERSION	99
IV.	EFFET DE LA TEMPERATURE.....	104
IV.1.	Etude de l'effet de la température mesuré par spectroscopie d'impédance électrochimique. 105	
IV.2.	Etude de l'effet de la température par potentiométrie	108
IV.3.	Les paramètres thermodynamique d'activation :	111
V.	LES ISOTHERMES D'ADSORPTION	114
VI.	ANALYSES DE SURFACE :	116

VI.1.	Analyses de surface par microscope électronique à balayage :	116
VI.2.	Analyses de surface par EDX :	118
CONCLUSION		121
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		122
CHAPITRE V :		125
EFFET DE L'ADDITION DES COMPOSES ORGANIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE DE LA SAUGE OFFICINALE ET DU CAMPHRE SUR LE COMPORTEMENT A LA CORROSION D'UN ACIER AU CARBONE EN MILIEU AGRESSIF.		125
PARTIE 1 :		126
EFFET DE L'ADDITION DES COMPOSES ORGANIQUES DE L'HUILE ESSENTIELLE DE LA SAUGE OFFICINALE SUR LE COMPORTEMENT A LA CORROSION D'UN ACIER AU CARBONE EN MILIEU HCL 1 M ET H2SO4 0,5M		126
I.	INTRODUCTION :	127
II.	ETUDE COMPARATIVE	128
II.1.	Etude gravimétrique :	128
II.2.	Etude électrochimique :	130
II.2.1.	<i>Courbes de polarisation</i>	130
II.2.2.	<i>La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)</i>	133
III.	EFFET DU TEMPS D'IMMERSION	139
IV.	EFFET DE LA TEMPERATURE	143
IV.1.	Etude de l'effet de la température par spectroscopie d'impédance électrochimique.	143
IV.2.	Etude de l'effet de la température par la méthode potentiodynamique de polarisation ..	146
IV.3.	Les paramètres thermodynamiques d'activation :	148
V.	LES ISOTHERMES D'ADSORPTION :	150
VI.	ANALYSES DE SURFACE :	153
VI.1.	Analyses de surface par microscope électronique à balayage :	153
VI.2.	Analyses de surface par XPS :	154
VI.2.1.	<i>Détermination des états d'oxydation du fer</i> :	154
VI.2.2.	<i>Analyse des pics de l'oxygène</i>	156
VI.2.3.	<i>Analyse des pics de carbone</i>	156
VII.	ETUDE THEORIQUE	157
VII.1.	La théorie de la fonctionnelle de la densité	157
PARTIE2:		161
EFFET DE L'ADDITION DU CAMPHRE SUR LE COMPORTEMENT A LA CORROSION D'UN ACIER AU CARBONE EN MILIEU HCL 1 M		161
I.	INTRODUCTION :	162
II.	ETUDE DE L'EFFET DE LA CONCENTRATION	163

II.1.	Etude gravimétrique	163
II.2.	Les courbes de polarisation potentiodynamique :	163
II.3.	La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	165
III.	EFFET DE LA TEMPERATURE.....	168
III.1.	Etude de l'effet de la température par potentiométrie	168
III.2.	Les paramètres thermodynamique d'activation :.....	169
IV.	LES ISOTHERMES D'ADSORPTION	171
	CONCLUSION	175
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	177
	CONCLUSION GENERALE	180
	LISTE DES FIGURES	183
	LISTE DES TABLEAUX	187

INTRODUCTION GENERALE

Les solutions acides sont largement utilisées dans le domaine industriel. Leur rôle apparait dans plusieurs domaines, tels que : le décapage, le dégraissage.... Mais, leur agressivité peut mener à la détérioration des matériaux métalliques.

Cependant, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion demeure indispensable dans le but de ralentir la vitesse de corrosion, et de protéger le matériau contre toute attaque. En matière de contrôle de la corrosion, les inhibiteurs présentent un moyen facile et peu onéreux à mettre en œuvre.

Afin de pouvoir utiliser ces inhibiteurs avec une marge suffisante de sécurité, il est primordial d'étudier le mode d'action des molécules inhibitrices, leur limite d'utilisation et leur toxicité.

Les nouvelles directives européennes sont de plus en plus sévères en terme d'écologie. Pour cela, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion éco-compatible, biodégradables, à base de molécules organiques non toxiques et stables à haute température, est devenu un enjeu important.

Les recherches s'orientent vers l'utilisation des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion, grâce à leur disponibilité et du fait que leurs compositions chimiques contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels, à savoir, les flavonoïdes, les alcaloïdes.

Plusieurs recherches ont été réalisées en utilisant des extraits et des huiles naturelles à base de substances végétales. Ces études ont donné des résultats satisfaisants. Il est devenu donc possible de remplacer les molécules organiques toxiques par des produits naturels.

La sélection de la plante étudiée « *Salvia Officinale* » s'est fondée sur les critères suivants: elle fait partie des plantes aromatiques les plus populaires dans le monde, elle est très utilisée dans la médecine traditionnelle et dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques.

Ce manuscrit s'articule autour de deux volets ; les activités antioxydantes de la plante *Sauge Officinale*, ainsi qu'aux activités anticorrosives de cette même plante.

Le travail de recherche effectué est présenté sous forme de cinq chapitres

- Le premier est consacré à une étude bibliographique.
- Le second chapitre traite des méthodes électrochimiques d'analyse ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés.
- Le troisième chapitre présente la composition chimique de la plante étudiée, le rendement ainsi que les résultats de l'activité antioxydante.
- Le quatrième et le cinquième chapitre regroupent respectivement les résultats de l'activité anticorrosive de l'huile essentielle et de l'extrait de la plante étudiée
- Enfin une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITES SUR LA CORROSION

Le but de l'industrie est de tirer profit de la production d'approvisionnements et d'artefacts. Dans un monde de plus en plus concurrentiel, la pression continue sur les prix. Si le prix de vente est sous pression, la rentabilité ne peut être maintenue ou augmentée qu'en réduisant les coûts. Tout facteur qui accroît les coûts représente une taxe sur les bénéfices. La corrosion est une conséquence certaine de l'utilisation de matériaux d'ingénierie. Communément, La corrosion sera modeste, mais pas toujours. La corrosion a des conséquences économiques, sanitaires, sécuritaires, technologiques et culturelles sérieuses pour notre société et il est donc nécessaire de connaître les différents aspects de la corrosion, la façon dont la corrosion affecte les équipements et la prévention des pannes

I.1. Définition de la corrosion

La corrosion est un problème grave de la science des matériaux [1]. La corrosion des métaux est définie comme étant la destruction spontanée de ces métaux au cours de leur interactions chimiques, électrochimiques et biochimiques avec leurs milieux environnants [2,3]. Ainsi, c'est exactement l'inverse de l'extraction des métaux de Minerais. Dans la plupart des environnements, les métaux ne sont pas intrinsèquement stables, mais ont tendance à revenir à leur état stable. La corrosion est également définie comme une détérioration des propriétés intrinsèques d'un matériau en raison de ses réactions avec l'environnement. La corrosion est dérivée du mot latin "Corroder" signifiant "rongé".

I.2. Le coût de la corrosion :

Les matériaux utilisés pour la plupart des équipements sont des aciers au carbone. Ils sont sélectionnés en raison de leur grande dureté, de leur ductilité, de leur faible coût, ainsi que leur résistance à la traction. Cependant, l'acier au carbone se corrode facilement. [4-6].

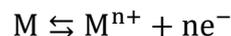
Le gaspillage de métaux dû à la corrosion est devenu un important problème d'ingénierie. Probablement aucune autre source de déchets, affectant la vie humaine, est plus préoccupante pour tous. Les ponts et les bâtiments s'effondrent, les raffineries et les usines subissent des explosions dues à la corrosion. Le coût économique de la corrosion dans le monde entier est énorme et s'élève à des Milliards de dollars. On a estimé qu'une tonne d'acier court à la rouille toutes les 90 secondes [7] et une partie considérable de l'acier produit est utilisé pour le remplacement des pièces corrodées. Souvent, nous rencontrons les chiffres relatifs au coût économique direct de la corrosion. Mais les coûts indirects résultant de la corrosion réelle ou

possible sont plus difficiles à évaluer et probablement encore plus importants. Certains des coûts indirects importants sont : temps d'immobilisation de la plante, perte de produit, perte d'efficacité et contamination. Il est évident qu'une personne qui travaille dans le domaine de la corrosion est responsable non seulement de la protection des produits, du matériel et du bien-être des personnes, mais aussi de la production à un coût raisonnable.

I.3. Aspect électrochimique de la corrosion

L'aspect électrochimique s'applique à la plupart des processus de corrosion. La corrosion dans un environnement aqueux ou atmosphérique implique un processus électrochimique qui engage le transfert d'électrons entre une surface métallique et une solution aqueuse d'électrolyte. Un procédé électrochimique consiste en une anode, une cathode, un électrolyte pour la conduction ionique et un chemin électronique pour la conduction électronique. Une réaction de corrosion, en général, est la somme de deux processus d'électrodes complémentaires ; un processus anodique impliquant l'oxydation du matériau métallique, rendant les électrons disponibles dans la phase métallique et un procédé cathodique qui consomme l'électron mis à disposition par le procédé anodique, par une réaction de réduction.

Processus anodique : La réaction anodique dans chaque réaction de corrosion est l'oxydation d'un métal à son ion qui passe en solution :

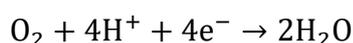
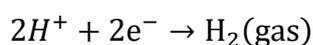


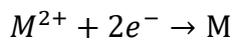
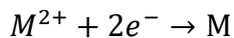
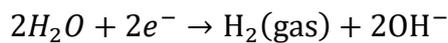
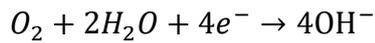
Dans les cas où le matériau métallique tend à former des hydroxydes, les réactions anodiques sont du type suivant :



Processus cathodiques : les processus cathodiques impliquent une réaction de réduction et sont indiqués par la consommation d'électrons. En solution aqueuse, diverses réactions de réduction sont possibles selon l'environnement qui se produit à la cathode.

Les réactions de réduction possibles sont comme suit :





Pendant le processus de corrosion, plus d'une seule réactions d'oxydation et de réduction peuvent se produire et les réactions anodiques et cathodiques qui se produisent pendant la corrosion dépendent les unes des autres.

I.4. Formes de corrosion

La corrosion se manifeste sous plusieurs formes très différentes. La classification est habituellement basée sur l'un des trois facteurs [8]:

- ❖ Nature du corrodant : la corrosion peut être classée comme "humide" ou "sèche". Un liquide ou une humidité est nécessaire pour que la corrosion puisse avoir lieu. En revanche, la corrosion sèche implique généralement une réaction avec des gaz à haute température.
- ❖ Mécanisme de corrosion : il s'agit soit d'une réaction électrochimique ou simplement d'une réaction chimique directe.
- ❖ Apparence du métal corrodé : la corrosion peut être uniforme, et le métal se corrode au même taux sur toute la surface, ou localisée, dans ce cas seulement des petites zones sont affectées.

Huit formes de corrosion humide (ou aqueuse) peuvent être identifiées en fonction de l'apparence du métal corrodé. Ceux-ci sont :

- Corrosion uniforme ou générale
- Corrosion par piqûre
- Corrosion par filiforme
- Corrosion galvanique
- Erosion-corrosion
- Corrosion intergranulaire
- Dészincification
- Corrosion sous contrainte

En théorie, les huit formes de corrosion sont clairement distinctes ; Cependant, dans la pratique, il existe des cas de corrosion qui correspondent à plus d'une catégorie. D'autres cas de

corrosion ne semblent pas bien dans l'une des huit catégories. Néanmoins, ce système de classification est très utile dans l'étude des problèmes de corrosion.

Il est aussi nécessaire de distinguer entre la corrosion macroscopiquement localisée et les attaques locales microscopiques. Dans ce dernier cas, la quantité de métal dissous est minime, et des dommages considérables peuvent être arrêtés avant que le problème ne devienne visible à l'œil nu. Les formes macroscopiques de corrosion affectent de plus grandes surfaces du métal corrodé et sont généralement observables à l'œil nu ou peuvent être visualisées à l'aide d'un dispositif de grossissement de faible puissance. Figure. I.1 classe les formes macroscopiques et microscopiques de la corrosion localisée.

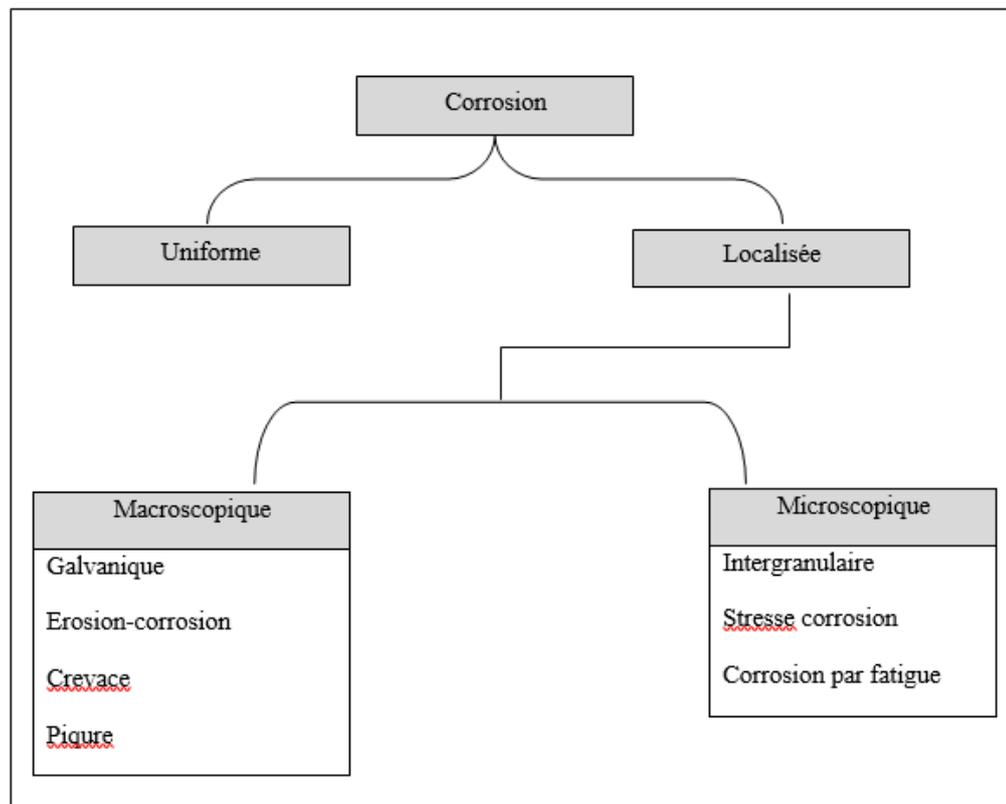


Figure I. 1 :Formes macroscopiques et microscopiques de la corrosion localisée.

I.5. Facteurs influençant le taux de corrosion

Puisque la corrosion résulte des interactions physiques et/ou chimiques entre le matériau métallique et son environnement, il est indispensable de mettre au point une méthodologie d'expertise des incidents de corrosion rencontrés et de prendre en compte en plus des facteurs métallurgiques du matériau métallique mise en œuvre. Parmi ces facteurs, il y a des facteurs relatifs au milieu et ceux correspondants aux conditions locales d'exploitation (température,

concentration en impuretés, ...) et le temps du fonctionnement puisque le temps limité des études ne permet pas toujours de bien prévoir l'attaque corrosive.

I.6. Lutte contre la corrosion

En matière de lutte contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptés, contraintes en fonction des applications, utilisation du couplage galvanique avec une anode sacrificielle...), sur la surface du matériau (revêtement métalliques ou organiques, tout type de traitement de surface...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (ajout des éléments de passivation comme le chrome, ajout des inhibiteurs de la corrosion...) [9].

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen original de lutte 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[10].

II. LES INHIBITEURS DE CORROSION

II.1. Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par « National Association of Corrosion Engineers » (NACE) est la suivante : un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec celui-ci [11].

L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif/métal et est fonction de la température et des concentrations utilisées.

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères. Pour cela, il doit :

- Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal,
- Être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants,
- Être soluble dans le milieu,
- Être efficace à faible concentration,
- Respecter les normes de non-toxicité,
- Être peu onéreux.

II.2. Utilisation

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- ❖ Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose;
- ❖ Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

Les inhibiteurs sont utilisés dans divers domaines traditionnels, tels que : le traitement des eaux, l'industrie de pétrole, l'industrie des peintures et plusieurs autres domaines.

II.3. Modes d'action des inhibiteurs

On peut expliquer l'action d'un inhibiteur de corrosion par :

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

Le fonctionnement d'un inhibiteur est conditionné par :

- La nature du métal : un inhibiteur efficace sur le fer ne l'est pas nécessairement sur le cuivre ;
- La propriété de la surface métallique : une surface propre nécessitera une plus faible quantité du même produit qu'une surface encrassée par des produits de corrosion préexistants ;
- La nature du milieu : la présence d'ions agressifs (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) peut modifier le comportement d'un inhibiteur, de même que l'agitation du milieu corrosif et sa teneur en oxygène dissous ;

- La concentration en inhibiteur : il existe une concentration minimale efficace qu'il est important de connaître, mais aussi maximale qu'il ne faut dépasser ;
- La température : l'inhibiteur perd en général ses propriétés protectrices à une température élevée (destruction de la molécule, désorption de la surface).

II.4. Classement des inhibiteurs

Il existe plusieurs manières de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film), ou de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte) [12-14]. Toutefois, cette classification n'est pas tout à fait exacte car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

II.4.1. Classement selon le domaine d'utilisation

Dans la classification relative au domaine d'utilisation, il y a lieu de 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 : si le milieu est acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage. Si le milieu est neutre ou alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieu organique sont incorporés l'essence ou dans les peintures. Quant aux inhibiteurs en phase gazeuse, ils sont employés pour la protection des objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés.

II.4.2. Classement selon le mécanisme électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on trouve les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées. Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion

localisée. Finalement, les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [13].

II.4.3. Classement selon la formulation de l'inhibiteur

Dans la classification relative à la formulation des produits inhibiteurs, on trouve les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

II.4.3.1. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide [15]. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cation). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} 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^- [16,17]. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

II.4.3.2. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Ces types d'inhibiteurs sont de nature filmogène. Ils forment une couche hydrophobe sur la surface métallique, qui bloque essentiellement la décharge des protons H^+ et la dissolution des ions métalliques. Certains inhibiteurs bloquent la réaction cathodique plus que la réaction anodique ou vice versa ; mais l'adsorption semble être générale sur toute la surface plutôt que sur des sites anodiques ou cathodiques spécifiques et les deux réactions ont tendance à être retardées.

L'adsorption est affectée par la présence d'un groupe polaire dans la structure moléculaire par laquelle les molécules peuvent s'attacher à la surface métallique. Il s'agit notamment d'un hétéroatome tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore et le soufre, ainsi que la triple liaison ou un cycle aromatique dans leur structure moléculaire à travers laquelle ils peuvent s'adsorber sur la surface métallique [18-21]. La plupart des inhibiteurs organiques sont des substances, qui possèdent au moins un groupe fonctionnel considéré comme centre de réaction pour le processus d'adsorption.

L'efficacité de ce type d'inhibiteurs dépend de la composition chimique, de la structure moléculaire et de la taille du composé organique ainsi que de leur affinité avec le métal. Ils sont

encore classés autant qu'inhibiteur anodique et/ou cathodique. Ce classement se fait en fonction du mécanisme de réaction et du potentiel du métal à l'interface [22].

Les inhibiteurs organiques peuvent être soit de synthèse, fabriqués au laboratoire, soit des inhibiteurs écologiques. Le terme « inhibiteur écologique » ou « inhibiteur vert » se réfère aux substances qui sont biocompatibles dans la nature, biodégradables, acceptables pour l'environnement, facilement disponibles et provenant de sources renouvelables.

Les inhibiteurs verts organiques sont les alcaloïdes et les flavonoïdes et autres produits naturels obtenus à partir de sources naturelles comme les plantes. Cette catégorie inclut également des composés synthétiques ayant une toxicité négligeable. En comparaison, avec les inhibiteurs organiques de synthèse classiques qui sont chers, et toxiques malgré leur efficacité élevée vis-à-vis des matériaux et environnement, les inhibiteurs écologiques sont sans danger, disponibles, de sources renouvelables et moins chers, avec un pouvoir inhibiteur comparable.

Certes l'utilisation des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion date de longtemps, mais les études détaillées sur le mécanisme d'adsorption sont limitées. L'étude de ce type d'inhibiteurs feront l'objet de notre étude.

II.4.4. Classement selon le mécanisme réactionnel

La classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction du mode d'action permet de distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux qui agissent par adsorption, par passivation ou par précipitation.

Les inhibiteurs qui agissent par adsorption sont en général des inhibiteurs organiques. Ils bloquent l'action du milieu corrosif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait surtout 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.

Les inhibiteurs agissant par passivation sont généralement des substances oxydantes inorganiques (comme les chromates, les nitrites et les molybdates) qui passivent le métal et déplacent le potentiel de corrosion dans la direction des valeurs nobles. En général, ce type d'inhibiteurs réduit la vitesse de corrosion à des valeurs très faibles, ce qui est plus efficace à cet égard que les autres types d'inhibiteurs. Mais, en raison de la toxicité et des effets environnementaux résultant des effluents industriels, par exemple, ces inhibiteurs, en particulier ceux qui contiennent du chrome hexavalent, Cr^{6+} , un cancérigène connu, sont remplacés par d'autres non polluants.

Les inhibiteurs qui agissent par précipitation bloquent la réaction cathodique en précipitant à la cathode en raison de valeurs de pH élevées localement. Ils précipitent sur la surface

métallique, formant une barrière protectrice. En général, ces inhibiteurs sont des sels d'acide fort et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates et les sels de zinc. Lorsque ces sels précipitent sur la surface métallique, par exemple à la cathode où le pH est plus élevé, ils établissent une couche de protection sur le métal.

II.5. Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide

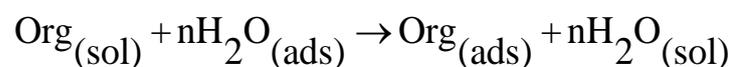
Il est généralement établi que les inhibiteurs peuvent retarder la réaction de réduction de l'hydrogène et / ou le processus de dissolution anodique du métal en milieu acide, et ce par l'intermédiaire des principaux mécanismes suivants :

- Le chargement de la structure de la double couche à l'interface métal / électrolyte. Les vitesses des réactions électrochimiques sont ainsi affectées [23,24] ;
- La formation d'une véritable barrière physique ;
- La diminution de la réactivité du métal ;
- La participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

Le mécanisme d'inhibition par une diminution de la réactivité du métal n'implique pas forcément un recouvrement complet de la surface du métal par les espèces adsorbées. L'inhibiteur s'adsorbe sur les sites actifs sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Il bloque les sites et réduit la vitesse de la réaction cathodique, anodique ou les deux, en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur [25]. Il est généralement admis que la réaction de dissolution du métal comporte des étapes élémentaires avec formation des intermédiaires adsorbés [26]. Le composé organique adsorbé peut participer à la formation de l'intermédiaire, favorisant aussi une réduction ou une stimulation de la réaction de l'électrode aux dépens de la stabilité du complexe adsorbé à la surface.

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules organiques. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaires, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [27], 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. Ce 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. La connaissance du phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'action de ces derniers.

III.PHENOMENES D'ADSORPTION DES INHIBITEURS

L'adsorption à l'interface soluté-solide est le phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique conduisant ainsi à deux types d'adsorption : physique et chimique.

III.1. Types d'adsorption

III.1.1. Physisorption

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [28]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

III.1.2. Chimisorption

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité inhibitrice plus importante. Elle fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables [29].

Ce type d'adsorption est irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, qui dépend de la température et se caractérise par une grande énergie d'activation.

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [30,31].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant : $O < N < S < Se < P$.

III.2. Les isothermes d'adsorption

La relation entre le taux de recouvrement d'une surface par l'adsorption de l'inhibiteur et sa concentration est exprimée par une isotherme d'adsorption. Les quatre isothermes classiques sont : Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich.

III.2.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta)C_{inh}$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées :

$$V_{des} = K_{des} \theta$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des}$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = K C_{inh}$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1 + K C_{inh}}$$

Dans cette équation, K désigne le coefficient d'adsorption.

III.2.2. Isotherme de Temkin

Dans ce modèle, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$b C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]}$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

III.2.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(f\theta) = k C$$

Où k est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, C est la concentration en produit adsorbé et f est un paramètre relié à la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

III.2.4. Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est établie pour un système non-idéal. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante :

$$\theta = K C^n$$

$$\log\theta = \log K + n \log C$$

Où :

k : la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption,

C : concentration de l'inhibiteur

n : est positif généralement et pas constante

θ :le taux de recouvrement de la surface.

IV. PRESENTATION DE LA PLANTE ETUDIEE

IV.1. Introduction

Les plantes représentent la source de notre oxygène, notre mobilier, notre nourriture, notre habillement, et l'approbation de notre environnement naturel extérieur et intérieur. L'usage des plantes accompagne l'histoire de l'humanité. L'homme a identifié et sélectionné les espèces, choisi les organes utiles à la consommation, développé la cueillette et définit les modes de culture, et enfin il a découvert parallèlement les vertus des plantes médicinales.

La nature est considérée comme un bon médecin depuis l'Antiquité. Elle offre une source riche des plantes médicinales, un nombre impressionnant de médicaments modernes ont été isolés à partir de sources naturelles. Pendant les 20 à 25 dernières années, l'utilisation des herbes en tant que traitement alternatif ou complémentaire a augmenté de façon spectaculaire [32]. Parmi les plantes médicinales largement utilisées en médecine traditionnelle et étant la cible de plusieurs groupes de recherche, on trouve le *thym* (*thymus vulgaris* et *thymus saturoieides*) et la sauge (*Salvia Officinale*). Cette dernière fait l'objet de notre étude.

IV.2. La sauge officinale

IV.2.1. Morphologie et habitat de *Salvia Officinale*

La sauge a été utilisée par les anciens Egyptiens pour traiter les maladies abdominales, les maux de dents et l'asthme. Elle figure dans le papyrus Ebers (1500 av. J.C.) comme remède contre les démangeaisons. Les médecins hippocratiques vantaient ses propriétés hémostatiques, fortifiantes et emménagogues. Les auteurs romains Pline, Dioscoride et Galien la décrivent sous le nom de *Salvia*. Ils recommandaient la sauge pour ses propriétés chauffantes ainsi qu'en cas de toux, d'enrouement, pour faciliter l'accouchement et combattre les ulcères. Le nom latin *Salvia* est dérivé de *salvare* (« sauver, guérir ») et *salvere*, qui signifie « être en bonne santé », qui a donné « sauge » en français ; le nom d'espèce « *Officinalis* » signifie que la plante est utilisée en pharmacie (officine). Mentionnée dans le « Capitulaire de villis » (vers 790 ap. J.C.) de Charlemagne et de Louis le Pieux, la sauge était cultivée dans les jardins des monastères. Walafriid Strabon (9e s. ap. J.C.). La sauge est vite apparue en Angleterre, où elle est, depuis lors, très utilisée comme condiment. Au Moyen Âge aussi, la sauge était tenue en très haute estime. De la haute école de médecine de Salerno nous vient le vers « *Salvia salvatrix, naturae conciliatrix* » (« Sauge qui guérit, médiatrice de la Nature »).

IV.2.2. Caractéristiques botaniques et habitat de *Salvia Officinale*

❖ **Caractéristiques botaniques**

La sauge officinale est un buisson qui peut atteindre 80 cm de haut, dont les tiges droites ont de nombreuses ramifications couvertes de poils feutrés (figure I.2). Les parties inférieures du buisson se lignifient. Les feuilles à odeur épicée sont simples et ovoïdes et s'effilent vers la tige, où elles sont parfois munies de deux oreillettes. Les feuilles, au bord finement dentelé, sont verdâtres à argentées. La face supérieure des feuilles, initialement couverte de poils feutrés, devient glabre et ridée chez les feuilles plus anciennes. La face inférieure est toujours couverte de poils feutrés blancs (pubescente). Les fleurs labiées typiques, bleu ciel à bleu violet, sont regroupées en cymes de six à huit fleurs dont quatre à huit sont rythmiquement disposées, comme en rosette, sur les pousses principales. Le genre *Salvia* est l'un des plus riches de la famille des Lamiacées et comprend plus de 500 espèces. L'espèce *Salvia officinalis* comprend elle-même plusieurs sous-espèces et de nombreux cultivars. Les feuilles de sauge de la pharmacopée et l'huile de sauge de Dalmatie sont obtenues à partir des deux sous-espèces de *Salvia officinalis* L., ssp. *minor* (GMELIN) GAMS et ssp. *major* (GARSAULT) GAMS. Elles fleurissent de mai à juillet.



Figure I. 2: Plante *Salvia Officinale*

❖ **Habitat**

Comme beaucoup de Lamiacées, la sauge faisait partie à l'origine de la flore méditerranéenne. Elle est particulièrement abondante sur les versants calcaires ensoleillés de la côte dalmate (Croatie et Monténégro). L'exportation de feuilles et d'huile de sauge était une

source de revenus non négligeable de l'ancienne Yougoslavie où elle est cultivée, ainsi qu'en Albanie, en Hongrie, en Allemagne et en France. elle est actuellement cultivée dans de nombreux pays : Maroc, Danemark, Hongrie, Espagne, Allemagne, France...

V. POUVOIR ANTIOXYDANT

L'un des principaux problèmes de l'industrie agro-alimentaire est d'assurer la conservation des aliments. Les phénomènes d'oxydation sont notamment redoutés. En effet, au niveau des lipides, les dégradations oxydantes conduisent à une perte en vitamines, une diminution de la valeur nutritionnelle, une détérioration du goût et parfois à l'apparition de substances toxiques [33]. La dégradation des composés organiques sous l'action de l'oxygène de l'air est un processus d'oxydation important. Par exemple, dans le cas des huiles et des graisses, l'oxydation se déclenche au niveau des doubles liaisons des composés lipidiques [34]. Les radicaux libres sont parmi les sources principales des réactions d'oxydation, ils sont produits par les processus de notre organisme ou bien par des sources extérieures tels que : la cigarette, les rayons de soleil, la radiation, les rayons ultraviolets, la pollution, alcool... etc. Ces derniers, lorsqu'ils sont présents en excès, et c'est pratiquement toujours le cas, ils attaquent les cellules de notre organisme en exerçant un stress oxydatif. C'est pour cela une grande partie des recherches actuelles se fait sur l'étude de molécules antioxydantes naturelles qui agissent comme capteurs des radicaux libres. Les antioxydants existent dans les plantes alimentaires et médicinales tels que les composés phénoliques, appartenant à la classe des composés dits de métabolisme secondaire. Ces derniers font l'objet de nombreux travaux de recherche car ils interviennent dans le traitement de nombreuses maladies.

V.1. Définition

Un antioxydant est toute molécule, présente en faible concentration, capable de prévenir, de retarder et de réduire l'ampleur de la destruction oxydante des biomolécules.

Il existe de nombreux antioxydants synthétiques dont les squelettes sont souvent dérivés des antioxydants naturels. Pour une utilisation pratique, les antioxydants doivent remplir les conditions suivantes :

- Non toxiques ;
- Hautement actifs à des faibles concentrations ;
- Présents à la surface ou dans la phase grasse de l'aliment.

Parmi les antioxydants utilisés dans différents domaines (cosmétiques, agroalimentaire, industriels...), on peut citer : les additifs alimentaires, les antioxydants synthétiques, les antioxydants d'origine naturelle.

V.2. Les classes des antioxydants

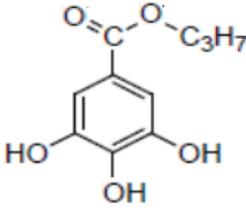
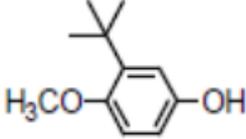
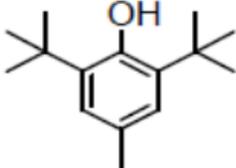
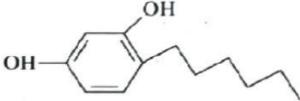
V.2.1. Additifs alimentaires

Les additifs alimentaires constituent un large groupe de substances de structures chimiques et de rôles fonctionnels très diversifiés, qui sont ajoutés délibérément aux aliments pour assurer leur qualité. L'expression additif alimentaire s'entend de toute substance qui n'est pas normalement consommée en tant que denrée alimentaire en soi et n'est pas normalement utilisée comme ingrédient caractéristique d'une denrée alimentaire, qu'elle ait ou non une valeur nutritive et dont l'addition intentionnelle à la denrée alimentaire, dans un but technologique ou organoleptique, à une quelconque étape de la fabrication, de la transformation, de la préparation et du traitement, du conditionnement, de l'emballage, du transport ou du stockage de la denrée, entraîne ou peut entraîner son incorporation ou celle de ses dérivés dans la denrée. Les additifs alimentaires ne doivent présenter aucun danger pour la santé aux doses utilisées, en revanche, ils doivent être soumis à des essais toxicologiques permanents, répondre à des critères de pureté spécifiques...

V.2.2. Antioxydants synthétiques

Vu leur efficacité et leur disponibilité, les antioxydants synthétiques sont largement utilisés en cosmétiques comme un agent de conservation et dans l'industrie comme un additif afin de minimiser les dégâts d'oxydation. L'anhydride sulfureux (ou dioxyde de soufre) et ses combinaisons minérales ont été utilisés comme premiers antioxydants des vins et des bières, mais ces composés possèdent un caractère fortement allergisant [35]. On trouve aussi d'autres antioxydants synthétiques utilisés dans les cosmétiques et les huiles végétales, dont quelques-uns sont répertoriés dans le tableau 1.

Tableau I. 1: Structures de quelques antioxydants synthétiques

Noms	Structures
Gallate de propyle (E310)	
Butylhydroxyanisole ou BHA (E320)	
Butylhydroxytoluène ou BHT (E321)	
4-Hexylresorcinol (4HR)	

Plusieurs antioxydants de synthèse, tels que le BHT et le BHA, sont utilisés comme additifs alimentaires pour prévenir la détérioration des aliments. Bien que ces antioxydants synthétiques montrent une activité antioxydante plus puissante que celle des antioxydants naturels, il y a une préoccupation concernant leurs effets néfastes sur la santé, car ils peuvent engendrer des dommages hépatiques et carcinogénèse [36]. Cependant, l'utilisation du BHA et du BHT est actuellement remise en question en raison des risques toxicologiques de ces deux composés sur la santé humaine [36].

V.2.3. Antioxydants d'origines naturelles

Les antioxydants naturels sont capables de prévenir les dommages oxydatifs. Ils peuvent se comporter comme des pièges des radicaux libres par les interventions directes sur les molécules prooxydantes ou indirectement, en chélatant les métaux de transition. Ces antioxydants deviennent de plus en plus recommandés pour remplacer les antioxydants synthétiques. La réduction de la qualité des huiles et des aliments frits, a fait l'objet de

nombreuses recherches ayant opté pour l'utilisation des antioxydants naturels à pouvoir antioxydant remarquable [37].

Les antioxydants naturels issus de l'alimentation comprennent, généralement, de l'ascorbate, des tocophérols, des caroténoïdes et des phénols végétaux bioactifs.

❖ *L'acide ascorbique (vitamine C)*

La vitamine C ou acide ascorbique est une vitamine hydrosoluble, sensible à la chaleur, aux ultraviolets et à l'oxygène. Après ingestion, elle passe rapidement dans le sang puis se diffuse de façon variable dans tous les tissus. Un apport quotidien minimal d'origine alimentaire est donc nécessaire, celui-ci provient essentiellement des fruits et légumes frais. L'acide L-ascorbique (vitamine C) et son dérivé le palmitate d'ascorbyle sont des antioxydants utilisés en synergie. Ses propriétés antioxydantes sont attribuées à sa capacité d'être réduit en radical ascorbyle après la perte d'un électron ou d'un proton. Ce radical peut facilement s'oxyder en captant l'anion superoxyde et certaines espèces radicalaires (perhydroxyles et peroxyles). Sa capacité de donation d'électrons dans une large gamme de réactions enzymatiques et non enzymatiques le qualifie comme meilleur agent de détoxification des radicaux oxygénés dans la phase aqueuse [38,39].

❖ *Tocophérols*

Les tocophérols sont des composés liposolubles, ils regroupent quatre substances dont l' α -tocophérol aussi appelé Vitamine E est l'antioxydant majeur et la plus active biologiquement. On distingue aussi le γ -tocophérol et le δ -tocophérol. L' α -tocophérol (Vitamine E) est considérée comme le principal antioxydant attaché à la membrane utilisé par la cellule pour inhiber la peroxydation lipidique [40].

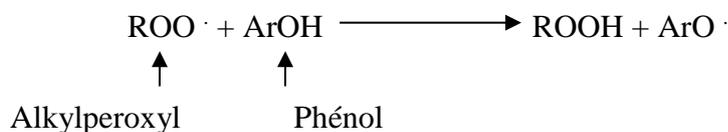
Les tocophérols existent dans différentes huiles végétales issues de l'olive, de l'arachide, du maïs, du tournesol, du soja ou encore de la sauge et du romarin...[41,42].

❖ *Les caroténoïdes*

Les caroténoïdes, sont des pigments fabriqués par les végétaux. Les plus importants sont le bêta-carotène, l'alpha-carotène, la lutéine, la zéaxanthine et le lycopène. Ce sont eux qui donnent aux fruits et légumes des couleurs orange, rouge et jaune. Leur fonction essentielle est de protéger les plantes, ils ont des effets bénéfiques sur notre santé [43], la plupart des caroténoïdes ont une propriété antioxydante. L'activité antioxydante de ces molécules repose principalement sur la présence de nombreuses doubles liaisons conjuguées au sein de leur structure [44].

V.2.4. Composés phénoliques extraits de végétaux

Les composés phénoliques sont capables d'agir comme des antioxydants qui peuvent neutraliser les radicaux libres en donnant un électron ou un atome d'hydrogène [45].



Ces substances sont très utilisées dans la médecine traditionnelle et moderne pour leurs activités antioxydantes [46,47]. Vu leurs propriétés redox élevées, les polyphénols agissent comme des agents réducteurs, donneur d'hydrogène en piégeant les radicaux libres [48,49], et en chélatant les différents métaux de transition [50]. Les flavonoïdes sont de puissants antioxydants vis-à-vis des radicaux libres de par leur propriété de donation d'atomes d'hydrogène disponibles dans les substituants hydroxyles de leurs groupes phénoliques [51]. En outre, les polyphénols agissent contre la peroxydation lipidique de deux façons : par la protection des lipides cibles contre les initiateurs de l'oxydation ou par stabulation de la phase de propagation.

V.3. Méthodes d'évaluation des propriétés antioxydants

Plusieurs méthodes sont utilisées pour évaluer l'activité antioxydante des aliments et des systèmes biologiques, on peut citer :

- La méthode d'ORAC (Capacité d'absorbance du radical de l'oxygène) [52] ;
- La méthode d'ABTS (2,2-azinobis (3-éthyle-benzothiazoline-6-sulphonate) ou TEAC (Capacité antioxydante équivalente de Trolox) [53] ;
- La méthode de FRAP (Capacités réductrices ferriques d'antioxydants) [54] ;
- La méthode du radical DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) [55] ;
- La méthode de DMPD (Balayage du radical cation N, N-diméthyl-β phenylenediamine) [56] ;
- La méthode TOSC (Capacité du piégeage des oxy-radicaux totaux) [57] ;
- La méthode TRAP (Paramètre du piégeage du radical total) [58];
- La méthode d'hémolyse [59].

CONCLUSION

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Ils peuvent réduire efficacement la vitesse de corrosion des matériaux métalliques dans une solution acide et sont largement utilisés dans le nettoyage acide, le raffinage de pétrole brut, la gravure électrochimique et chimique.

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

En particulier, pour la protection des métaux, les inhibiteurs issus des plantes, présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés, notamment en raison de leur non toxicité vis-à-vis de l'environnement.

Ceci nous a encouragé de contribuer à ce sujet en testant l'effet antioxydant et anticorrosif de l'huile essentielle et de l'extrait de la Sauge « *Salvia Officinalis* » vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique (1M) et acide sulfurique (0,5M).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] O. Riggs, Jr., *Theoretical Aspects of Corrosion Inhibitors and Inhibition*”, NaCE, Houston, Texas, (1974).
- [2] M.G. Fontana, N.D. Greene, *Corrosion Engineering*, McGraw Hill, New York, (1978).
- [3] G. Wranglen, *An Introduction to Corrosion and Protection of Metals* Chapman and Hall, New York, (1985).
- [4] W. Boltan, *Engineering Materials Technology*, Second Edition, B.H Newnes Limited, Oxford, London (1994).
- [5] A. Abdul Hameed, *Evaluation of Quality of Steels Produced Locally*, B. Eng. Thesis, Department of Mechanical Engineering, University of Ilorin, Nigeria, (2005).
- [6] W.F. Smith, J. Hashemi, *Foundations of Material Science and Engineering*, Fourth edition, McGraw-Hill, New York, (2006).
- [7] R. Javaberd ashti, *Anti-Corr. Methods Mater.*, 47, (2000) 30
- [8] Y. Lazhar, *Thèse de Doctorat : « Etude de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables 304L et 430: effet de la déformation à froid par traction et laminage»* (2013).
- [9] J. Gras, *Mater. Sci. Eng.* 88 (1987) 47-52.
- [10] M. FAUSTIN, *Thèse de Doctorat :« Etude de l’effet des alcaloïdes sur la corrosion de l’acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) »* (2013).
- [11] F. Hilbert, C. Mayer, W. Lorenz, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 47(1973) 167–171.
- [12] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, *Corrosion et anticorrosion*, chapitre 13. Lavoisier, Paris, 2002.
- [13] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Vol. 12, Lausanne, 1997.
- [14] S. Bradford, *Corrosion and Protection*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [15] E. E. F. El-Sherbini, *Corros.Sci.*, 48 (2006) 1093.
- [16] I. L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, (1981).
- [17] G. H. Nancollas, *Corrosion*, 39, 3 (1983) 77.
- [18] M.A. Quraishi, M.A. Wajid Khan and M. Ajmal, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 43 (1996) 5.
- [19] S. Muralidharan and S.V.K. Iyer, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 44 (1997) 100.
- [20] N. Al-Andis and E. Khamis, *Corros. Prev. Control*, 42 (1995) 13.
- [21] B. Hammonite, *Corrosion*, 51 (1995) 41.

- [22] J.G.N. Thomas and T.J. Nurse, Br. Corros. J., 2 (1967) 13.
- [23] T. Suzuki, H. Nishihara and K. Aramaki, Corros. Sci., 28 (1988) 343.
- [24] Z. A Iofa, V. Batrkov and C. Nagokba, Electrochim. Acta, 09 (1964) 1645.
- [25] S. kertit, Thèse de Doctorat d'état, Kenitra, (1993).
- [26] R. Driver and R. J. Meakins, Br. Corros . J., 09 (1974) 233.
- [27] J. O'M. Bockris and D. B. Matthews, J. Electroanal. Chem., 9 (1965) 325.
- [28] L. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 147.
- [29] N. Hackerman, A.C. Makrides , J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.
- [30] E. Mc Cafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [31] G. TrabANELLI, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
- [32] G.J. Kaur, D.S. Arora, BMC Complement. Altern. Med, 6, (2009) 9.
- [33] G. Pascal, Cah. Nutr. Diét, 14 (1979)271.
- [34] M. Fiess, Revue économique et technique de l'industrie alimentaire européenne, 556 (57) (1996)48.
- [35] N. Just, M. Nyunga, J. Lelong, B. Wallaert, Rev. Méd. Interne, 26 (2005) 331.
- [36] I. Gulcin, H.A. Alici, M. Cesur, Chem. Pharm. Bull, 53(3) (2005) 281.
- [37] R.S. Farag, G.S. El-Baroty, M. Amany, M. Basuny, J. Food Sci. Technol, 38 (2003) 81.
- [38] C.C. Akoh, D.B. Min, Third éd, (2008) 928.
- [39] O. Blokhina, E. Virolainen, K.V. Fagerstedt, Ann. Bot, 91, (2003) 179.
- [40] P. Van Antwerpen, P., Thèse de doctorat en Sciences Pharmaceutiques : "Contribution à l'étude du pouvoir antioxydant de divers agents d'intérêt thérapeutique : Ciblage du système myeloperoxydase/peroxyde d'hydrogène /chlorure"Académie universitaire Wallonie-Bruxelles(2006).
- [41] W.A. Pryor, Free Rad. Biol. Med, 28, (2000) 141.
- [42] H. Eddari, Thèse de doctorat : "Etude de la sauge officinale".Université de Lyon(1994).
- [43] M. Fiess, Rev. Indus. Agroali, 520 (1994) 47.
- [44] D.B. Rodriguez-Amaya, M. Kimura, Technical Monograph Series(2004) 3.
- [45] A. Mortensen, L.H. Skibsted, T.G. Truscott, Arch. Biochem. Biophys, 385 (1) (2001) 13.

- [46] R. Apak, K. Güçlü, B. Demirata, M. Özyürek, S.E. Çelik, B. Bektaşoğlu, K. I. Berker, D. Özyurt, *Molecules*, 12 (2007) 1496.
- [47] C.A. Rice-Evans, N.J. Miller, G. Paganga, *Free Rad. Biol. Med*, 20, (1996) 933.
- [48] M.P. Kolesnikov, V.K. Gins, *Appl. Biochem. Micro*, 37 (4) (2001) 392.
- [49] C.A. Rice-Evans, N.J. Miller, P.G. Bolwell, P.M. Bramley, J.B. Pridham, *Free. Radic. Res*, 22(4) (1995) 375.
- [50] N.C. Cook, S. Samman, *J. Nutr. Biochem*, 7(2) (1996) 66.
- [51] I. Gulcin, Z. Huyut, M. Elmastas, H.Y. Aboul-Enein, *Arab. J. Chem*, 3 (2010) 43.
- [52] H.K. Sandhar, B. Kumar, S. Prasher, P. Tiwari, M. Salhan, P. Sharma, *Int. Pharma. Sci*, 1 (1) (2011) 25.
- [53] G.H. Cao, H.M. Alessio, R.G. Cutler, *Free. Radical. Biol. Med*, 14 (1993) 303.
- [54] N.J. Miller, C. Rice-Evans, M.J. Davies, V. Gopinathan, A. Milner, *Clin. Sci*, 84, (1993) 407.
- [55] I.F.F. Benzie, J.J. Strain, *Analy. Biochem*, 239 (1996) 70.
- [56] W. Brand-Williams, M.E. Cuvelier, C. Berset, *Food. Sci. Technol*, 28 (1995) 25.
- [57] C. Li, C.D. Oldham, S.W. May, *Biochem. J*, 300(1), (1994) 31.
- [58] G.W. Winston, F. Regoli, A.J. Dugas, J.H. Fong, K.A. Blanchard, *Free. Radical. Biol. Med*, 24 (1998) 480.
- [59] D.D.M. Wayner, G.W. Burton, K.U. Ingold, S. Locke, *FEBS Letters*, 187 (1985) 33.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODE

Le but de ce chapitre est de présenter le matériau, les solutions électrolytiques d'étude, le dispositif expérimental, mais aussi d'expliquer le choix des techniques électrochimiques et d'analyse utilisées dans cette étude afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats.

I. MATERIELS ET TECHNIQUES :

I.1. Matériel végétal :

Les différentes parties aériennes de la plante étudiée ont été récoltées dans la région de salé en mars. Il s'agit de la sauge Officinale qui est une plante populaire appartenant à la famille de la menthe (Figure II-1). Cette plante est utilisée dans la médecine traditionnelle pour le traitement de plusieurs maladies grâce à ses composantes antioxydantes.

La conservation du matériel végétal se fait dans un endroit sombre, frais et sec. La lumière, la chaleur et l'humidité sont les principales causes de détérioration de ces produits.



Figure II. 1 : la sauge officinale

I.2. Extraction des huiles essentielles :

L'extraction des huiles essentielles de la partie aérienne de la plante a été effectuée par hydro-distillation, la méthode la plus largement utilisée pour extraire les huiles. Le dispositif d'extraction est constitué d'un chauffe ballon, un réfrigérant, un appareil de type Clevenger et un ballon en verre pyrex (figure II-2). Une quantité de substance végétale finement broyée est pesée et placée dans un ballon avec de l'eau distillée. 100 g de la plante sèche sont mis dans un ballon à fond rond de 1000 ml, additionnés de 500 ml d'eau distillée et quelques grains de pierre ponce pour homogénéiser la température. L'ensemble est porté à ébullition à une température élevée pendant 4h. Les vapeurs d'eau chargées d'huiles essentielles sont condensées dans un réfrigérant. La vapeur condensée comprend deux phases : Une phase aqueuse et une phase contenant l'huile essentielle. L'eau et l'huile se séparent par différence de densité (au

cleverger). Les huiles sont récupérées par une micropipette dans de petits flacons opaques et sont pesées afin de calculer le rendement de l'extraction par rapport à la masse initiale de matériel végétal. Les HE sont conservées à 4°C à l'abri de la lumière.



Figure II. 2: Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles de la sauge Officinale par la méthode d'hydrodistillation.

I.3. Préparation des extraits

L'extraction des extraits méthanoliques de nos plantes a été réalisée par l'extraction solide-liquide en utilisant un appareil Soxhlet (figure II-3). Le corps en verre de l'extracteur, contient une cartouche remplie de matière végétale (15g). Cette cartouche est fixée sur un réservoir de solvant (ballon) et est surmontée d'un réfrigérant. Le schéma d'un appareil Soxhlet est représenté sur la Figure II-3. Le ballon contenant le solvant d'extraction est chauffé, et le solvant ainsi vaporisé puis condensé tout en restant en contact avec la matière végétale. L'extraction est arrêtée lorsque le liquide entourant la cartouche devient clair. Le solvant utilisé est le méthanol. Le temps de traitement est de 5 à 6 heures.

Afin d'éliminer le solvant et de récupérer l'extrait, nous avons procédé à l'évaporation sous vide en utilisant un appareil 'Rotavapor'.

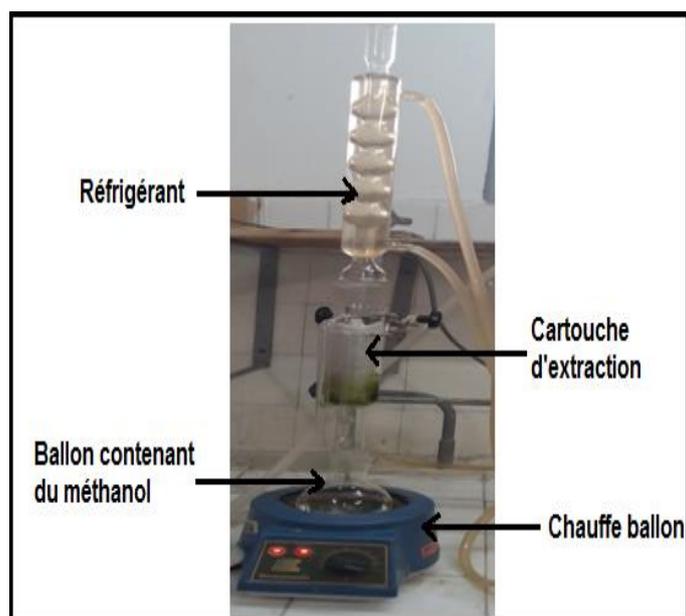


Figure II. 3: Extraction à l'aide d'un soxhlet

I.4. Détermination du rendement en huile essentielle :

Le rendement en huile essentielle ou en extrait est calculé par le rapport entre la masse de l'huile essentielle (ou extrait) et la masse initiale de la matière végétale utilisée (g)[1]. Le rendement exprimé en pourcentage est calculé par la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{MHE}{MMV} \times 100$$

R : rendement de l'extraction en %.

MHE : masse de l'huile essentielle extraite en (g).

MMV : masse de la matière végétale en (g).

I.5. Analyse des huiles par le couplage (CPG/SM)

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant, de séparer les composés d'un échantillon. Cette technique permet aussi d'identifier et de quantifier toutes les substances. Elle est utilisée dans tous les domaines scientifiques : physique, chimie, biologie, médecine...

Dans le secteur particulier des huiles essentielles, le couplage CPG/SM est, aujourd'hui, la technique de référence (29, 30).

Lorsqu'on soumet un composé moléculaire à cette analyse, on déclenche un processus à plusieurs étapes [4] :

- Ionisation : à l'intérieur de l'appareil, une source ionise et vaporise les différentes molécules. C'est un réseau électrique permettant le transfert d'énergie. Les molécules sont alors bombardées par des électrons libres émis par un filament. L'interaction des électrons et de ces molécules neutres génère des ions moléculaires chargés positivement. Les molécules qui ne sont pas ionisées sont éloignées de la source par le vide poussé. Les ions moléculaires produits dans la source sont maintenant accélérés et focalisés.
- Séparation des ions : cette étape se fait dans l'analyseur de masse à quadripôle. Sous l'effet d'un champ magnétique, les ions vont osciller le long de l'axe des z du filtre quadripolaire à une tension continue (U) et une tension alternative (V) réglées par l'appareil afin que seuls les ions de rapport masse sur charge (m/z) choisis puissent traverser le filtre quadripolaire et se rendre jusqu'au détecteur.
- Détecteur des ions : dans cette étape, les ions sont récoltés sur un multiplicateur d'électrons. D'une part, le détecteur convertit les ions en signal électrique, ce qui permet le traitement informatique, c'est-à-dire l'obtention de spectre.

II. ETUDE PHYTOCHIMIQUE

II.1. Analyse qualitative

Les tests phytochimiques permettent de mettre en évidence la présence de divers métabolites secondaires dans la plante : tanins, saponosides, terpènes, alcaloïdes, stérols, flavonoïdes et stéroïdes. Ces tests sont basés sur des réactions de coloration ou de précipitation après l'ajout des réactifs spécifiques. Différentes réactions chimiques ont été réalisées afin de confirmer la présence ou l'absence de certains métabolites secondaires dans la plante issue des parties aériennes de la sauge officinale.

II.1.1. Les flavonoïdes

La réaction de détection des flavonoïdes consiste à traiter 5 ml de l'extrait méthanolique avec 1 ml d'HCl concentré et 3 à 5 copeaux de tournures de magnésium. La présence des flavonoïdes est mise en évidence si une couleur rose ou rouge se développe après quelques minutes [5].

II.1.2. Les tannins

La présence des tanins est mise en évidence en ajoutant, à 1 ml de l'extrait méthanolique, 2 ml d'eau et 2 à 3 gouttes de solution de FeCl₃ diluée (1%). L'apparition d'une coloration bleu-

noire indique la présence des tanins galliques et bleu-verte indique la présence des tanins catéchiques [6].

II.1.3. Les alcaloïdes

Quelques milligrammes d'extrait (environ 100 mg) a été agité avec du HCl à 1% (3 ml), le mélange est porté à ébullition dans un bain marie (100°C) pendant 5 min et filtré, quelques gouttes de réactif de Mayer ont été ajoutés au filtrat. La formation de précipité indique la présence d'alcaloïdes.

II.1.4. Les saponosides

L'extrait de la plante (10mg) a été mélangé avec de l'eau distillée (3 ml) dans un tube à essai et bien agité pendant quelques minutes. La formation de mousse, qui persiste au réchauffement dans un bain-marie pendant 3 min, montre la présence des saponines [7].

II.1.5. Les stéroïls et triterpénoïdes

Chaque extrait (100 mg) a été secoué avec du chloroforme dans un tube à essai ;quelques gouttes d'anhydride acétique ont été ajoutées au tube. Du H₂SO₄ concentré (2 ml) a été ajouté à côté du tube à essai. La formation d'un anneau rouge-brunâtre à la zone de contact des deux liquides indique la présence de stéroïdes tandis que la formation de couleur rouge foncé indique la présence de triterpénoïdes [8].

II.1.6. Les terpénoïdes

Dans un tube à essai l'extrait brut (environ 100 mg) a été secoué séparément avec du chloroforme (2 ml) suivi de l'addition de H₂SO₄ concentré (2 ml), une coloration brun rougeâtre de l'interface indique la présence de terpénoïde [9].

II.2. Analyse quantitative

La poudre végétale, issue des parties aériennes de la plante, ont été caractérisées chimiquement par le dosage des polyphénols et flavonoïdes.

II.2.1. Dosage des polyphénols totaux

Les polyphénols sont des substances naturelles présentes dans les plantes, caractérisés par la présence d'une ou plusieurs fonctions phénols. Ces composés présentent des propriétés antioxydantes et antimutagènes. Et des études ont montré que la consommation de polyphénols réduit les risques cardiovasculaires et diminue la probabilité d'avoir un cancer [10]. Le dosage des polyphénols totaux dans l'extrait de la partie aériennes de la sauge Officinale a été effectué

spectrophotométriquement selon la méthode au réactif de Folin Ciocalteu [11]. Cette analyse permet d'avoir une notion de la teneur en polyphénols de la plante.

a) Principe

Le réactif de Folin-Ciocalteu est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et phosphomolibdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) de coloration jaune, il est réduit par les phénols en un mélange d'oxyde bleu de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}) [12]. Cette coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle aux taux de composés phénoliques présents dans le milieu donne un maximum d'absorption à 765 nm.

b) Mode opératoire

Brièvement, 200 µl de l'échantillon (extrait ou acide gallique) ont été ajoutés à 1 ml de réactif de Folin-Ciocalteu 10 fois dilué. Les solutions ont été mélangées et incubées pendant 4 minutes. Après incubation, 800 µl de la solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 (7,5 %) ont été ajoutées. Le mélange final a été secoué et puis incubé pendant 2 heures dans l'obscurité à température ambiante. L'absorbance de l'extrait a été mesurée par un spectrophotomètre à 765 nm contre un blanc (même solution sans la solution d'acide gallique). Les mesures ont été réalisées en triplicata.

La concentration des polyphénols totaux contenus dans l'extrait de la sauge Officinale a été calculée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue en utilisant l'acide gallique comme standard (20-200 g/mL). Le contenu phénolique total (TPC) est exprimé par mg EAG/g d'extrait.

II.2.2. Dosage des flavonoïdes totaux

a) Principe

La quantification des flavonoïdes a été réalisée à l'aide de la méthode colorimétrique avec le trichlorure d'aluminium. Ce trichlorure d'aluminium forme un complexe jaune avec les flavonoïdes et la soude forme un complexe de couleur rose qui absorbe dans le visible à 420 nm selon la méthode décrite par Djeridane et coll. [13].

b) Mode opératoire

A partir de la solution mère de la quercétine (utilisée comme standard) préparée dans le méthanol à une concentration de 300 µg/mL, des solutions filles de concentrations allant de 20 à 300 µg/mL sont préparées. 1 ml de l'extrait ou du standard (solutions filles) est ajouté à 1 ml de la solution d' $AlCl_3$ (2% dans le méthanol), le mélange est vigoureusement agité. Après une heure d'incubation à l'obscurité, l'absorbance est lue à 420 nm contre un blanc.

La teneur en flavonoïdes totaux des extraits de plante étudiée est exprimée en milligramme (mg) équivalent de la quercétine par gramme d'extrait (mg EQ/g).

III. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE :

Un antioxydant est une molécule qui, lorsqu'elle est présente à faible concentration par rapport au substrat oxydable, retarde ou stoppe le processus d'oxydation [14]. Les antioxydants peuvent neutraliser les radicaux libres impliqués dans la dégradation cellulaire, et nous aident ainsi à garder une vie active et saine. Quelques antioxydants sont fabriqués par le corps humain, d'autres tels les vitamines et polyphénols, doivent être apportés par notre alimentation [15].

Les mécanismes d'action des antioxydants sont divers, incluant le captage de l'oxygène singulet, la désactivation des radicaux par réaction d'addition covalente, la réduction de radicaux ou de peroxydes, la chélation des métaux de transition [16]. L'évaluation du pouvoir antioxydant de notre huile essentielle et extrait méthanolique de la Sauge Officinale était réalisée par deux méthodes : la méthode du piégeage du radical libre DPPH (2,2-Diphényle-1-picrylhydrazil) et la méthode d'ABTS (2,2-azinobis (3-éthyle-benzothiazoline-6-sulphonate).

III.1. Piègeage du radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH•)

Le composé chimique 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH) fut l'un des premiers radicaux libres utilisé pour étudier la relation structure-activité-antioxydante des composés phénoliques [17,18]. Le DPPH est un radical stable et il présente en solution une coloration violette. Cette couleur disparaît rapidement lorsque le DPPH est réduit par un capteur de radicaux libres. On peut résumer cette réaction par la figure II-4.

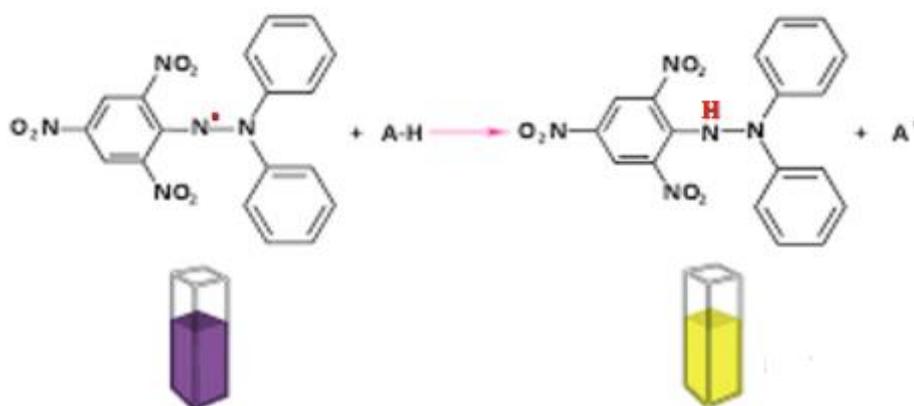


Figure II. 4: Réaction produite lors du test DPPH• entre l'espèce radicalaire DPPH• et un antioxydant (AH)

➤ Mode opératoire :

L'activité du balayage du radical DPPH a été mesurée comme suit : Une solution méthanolique de 0,3 mM de DPPH est mélangée avec chaque concentration en HE (2, 5, 10, 15, 20, 25 µg/ml) et en extrait de *S. Officinale* (20, 40, 120, 250, 350 µg/ml). Un volume de 2,5 ml de chaque dilution des concentrations préparées ont été mélangés avec 1ml de la solution méthanolique de DPPH dans des tubes à essai, après 30 min d'incubation à l'abri de la lumière à température ambiante, les absorbances ont été lues à 517 nm contre un blanc qui contient du méthanol pur. Le contrôle négatif est composé de 1 ml de la solution méthanolique au DPPH et de 2,5 ml de méthanol. Le contrôle positif est représenté par une solution d'un antioxydant standard d'acide ascorbique dont l'absorbance est mesurée dans les mêmes conditions que l'échantillon testé [15].

➤ Expression des résultats :

Les résultats sont exprimés en terme d'activité anti-radicalaire (AA) en utilisant l'équation suivante :

$$\% \text{ AA} = [\text{Abs}_C - \text{Abs}_E / \text{Abs}_C] \times 100$$

Où,

Abs_c : Absorbance du contrôle négatif ;

Abs_e : Absorbance de l'échantillon (extrait ou acide ascorbique).

Pour s'affranchir de l'influence de la concentration, la concentration effective IC₅₀ de l'antioxydant (extrait, HE et référence) est déterminée. L'IC₅₀ correspond à la concentration d'extrait (ou acide ascorbique) nécessaire pour réduire 50% du radical DPPH. Plus la valeur d'IC₅₀ est petite plus le composé dispose d'un fort pouvoir antioxydant.

III.2. Piègeage du ABTS (2,2'-azinobis-[3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonic acid])

Le radical cation de l'acide 2,2'-azinobis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique) (ABTS) est stable sous sa forme libre. Ce radical est facilement formé à partir de l'acide correspondant par oxydation en présence de persulfate de potassium. Le radical ABTS^{•+} (absorbant à 734nm) est formé par arrachement d'un électron e⁻ à un atome d'azote de l'ABTS. En présence de Trolox (ou d'antioxydant donneur de H•), l'atome d'azote concerné piège un H•, conduisant à l'ABTS⁺, ce qui entraîne la décoloration de la solution (figure II-5) [20]

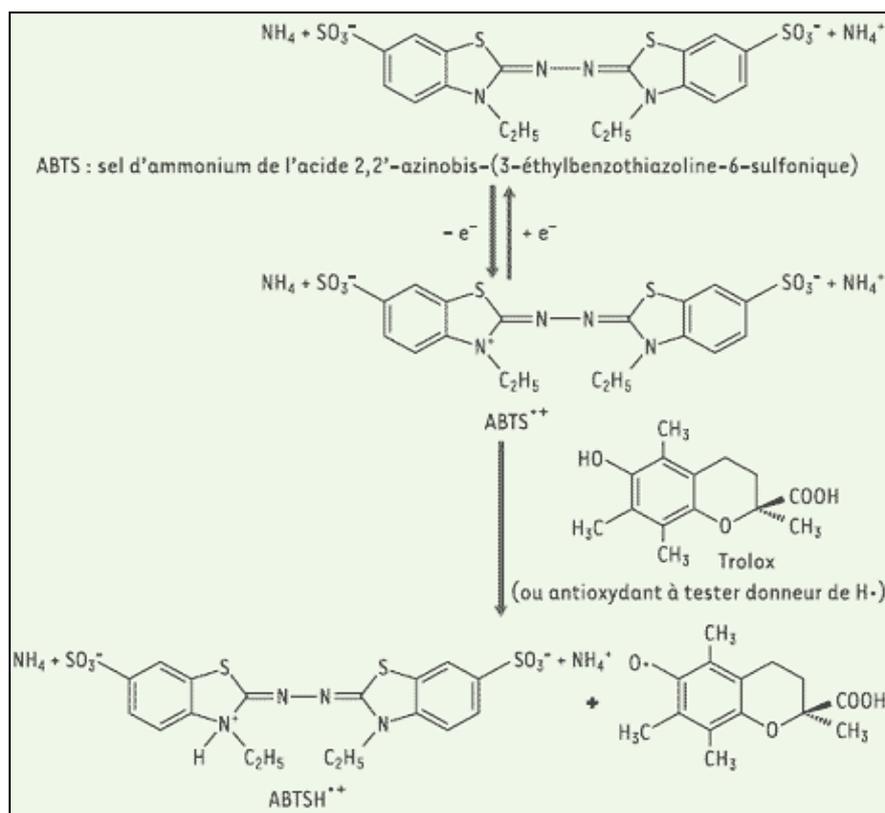


Figure II. 5: Piégeage du radical ABTS^{•+} par un antioxydant donneur de H•.

➤ Mode opératoire

Le dosage a été effectué selon la méthode décrite par Thaipong et coll [21]. La solution mère de ABTS^{•+} a été préparée en mélangeant une solution 8 mM de sel ABTS avec 3 mM de persulfate de potassium dans 25 mL d'eau distillée et on laisse réagir pendant 16 h à température ambiante dans l'obscurité. La solution de travail ABTS^{•+} a été préparée en diluant la solution mère avec le méthanol 95 % (environ 600 µL est mélangé avec 40 mL de méthanol à 95%) afin d'obtenir une absorbance de l'ordre 0,8 à 0,9 à 734 nm mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visibles. Une série des concentrations en extrait (20-350 µg /mL), en HE (2-25 µg /mL) et en Trolox (2-350 µg /mL) ont été préparés.

Dans chaque tube à essai, nous avons mis 20 µL d'extrait et 980 µL de la solution radicalaire d'ABTS. Les tubes ont été conservés dans l'obscurité pendant 30 min. Un contrôle négatif constitué de 20 µL de MeOH et de 980 µL de la solution d'ABTS est lu avec chaque série d'extrait à 734 nm. Tous les tests sont reproduits au moins trois fois.

➤ Expression des résultats :

La capacité de piégeage des radicaux libres a été exprimée par la concentration effective IC₅₀ qui représente la concentration nécessaire pour récupérer 50% de radicaux d'ABTS.

Le pourcentage de piégeage des radicaux libres ou capacité anti-radicalaire (% AA) a été déterminée en utilisant l'équation précédemment utilisées pour la méthode du DPPH.

IV. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTICORROSIVE :

Vu la richesse de la plante de la sauge officinale par des composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tanins...) « écologiques », disponibles et renouvelables, nous avons étudié le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier par l'addition de l'huile essentielle et de l'extrait méthanolique de cette plante en milieu acide.

Les méthodes d'évaluation de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu HCl et H₂SO₄ sont les suivantes :

- La gravimétrie (ou la perte de masse).
- Les techniques de polarisation potentiodynamique.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique

Ces techniques sont complétées par d'autres qui consistent à analyser et identifier les huiles et extraits de plantes utilisés comme inhibiteur de corrosion tel que la CPG/SM. L'état de surface des métaux est analysé par des techniques, à savoir: la spectroscopie des photoélectrons (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB). Afin d'avoir des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

IV.1. Matériau et milieu électrolytique :

Le matériau utilisé comme électrode de travail dans cette étude est un acier au carbone C35 dont la composition chimique est donnée dans le tableau II.1.

Tableau II. 1: Composition chimique de l'acier au carbone étudié.

Eléments (autres que le fer)	C	Si	Mn	S	Cr	Ti	Ni	Co	Cu
Teneur (%)	0,37	0,23	0,680	0,016	0,077	0,011	0,059	0,009	0,16

Les échantillons d'acier au carbone sont préparés avant immersion dans les solutions, par un polissage au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine SiC (grade 120-600-1200)

suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'éthanol sous ultrasons et enfin l'échantillon est séché.

Les solutions agressives qui constituent les milieux d'étude sont HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M. La première est préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée. La deuxième est préparée à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique (96%) en utilisant de l'eau distillée. Les inhibiteurs testés dans cette étude sont l'huile essentielle de la sauge officinale, extrait méthanolique de la sauge officinale et le camphre.

L'extrait méthanolique et l'huile essentielle obtenus à partir du protocole d'extraction de la plante ont été testés pour quatre concentrations : 0,3 mg/L, 0.6 mg/L, 1,2 mg/L et 1,8 mg/L.

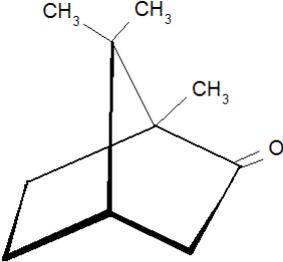
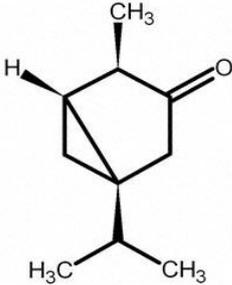
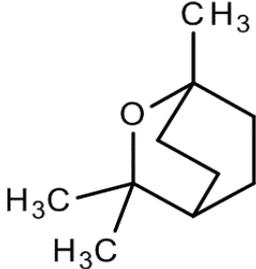
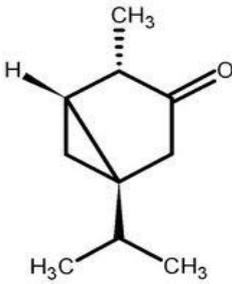
Des concentrations plus élevées n'ont pas pu faire l'objet d'études complémentaires puisqu'au-delà de 1,8 g/L, l'HE et EM de la plante testée sont insolubles dans les milieux d'étude.

La gamme des concentrations utilisées pour le camphre est de 0,19g/L à 1,19g/L. Cette gamme a été déterminée après l'étude de la solubilité de la molécule dans le milieu corrosif.

Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

Les Tableaux II-2 et II-3 présentent respectivement les molécules majoritaires d'HE et EM de la plante testée, et la figure II-6 illustre la structure chimique du camphre.

Tableau II. 2: Structure chimique des principaux constituants de l'huile essentielle de la sauge Officinale.

Nom	Structure
Camphre (36,1 %)	
α-Thujone (16,9 %)	
1.8-Cineole (11 %)	
β-Thujone (6.3 %)	

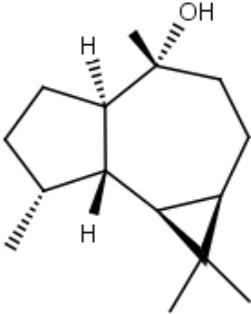
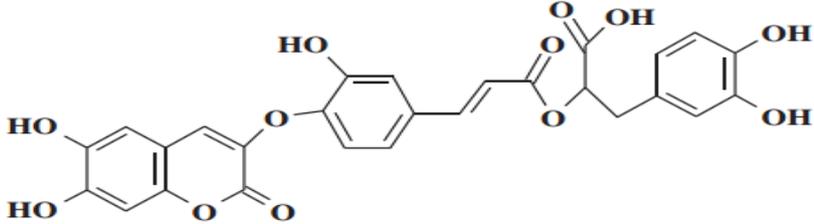
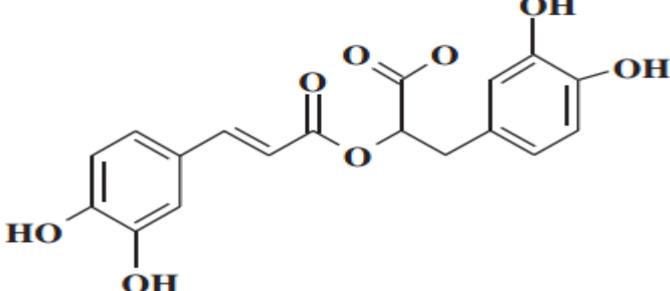
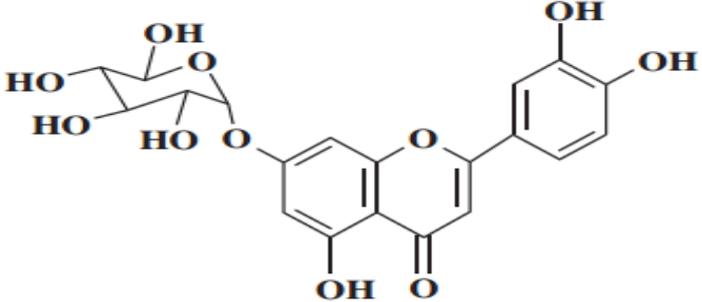
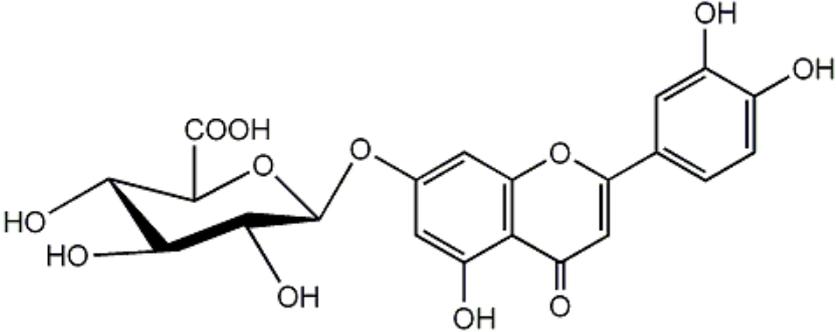
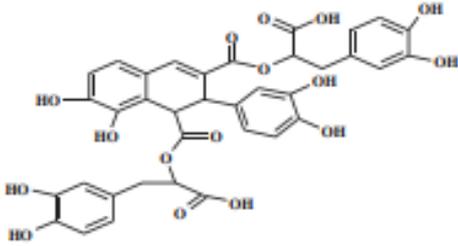
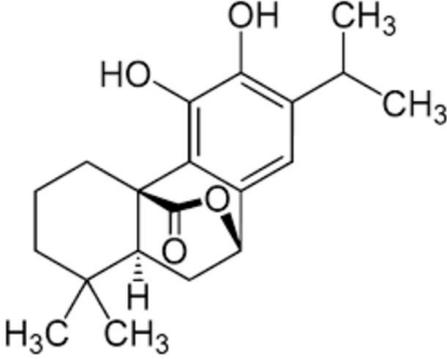
<p>Globulol (6 %)</p>	
------------------------------	--

Tableau II. 3: Structures moléculaires des composés organiques existant dans l'EMSO.

Nom	Structure
<p>Sagecomarin</p>	
<p>Rosmarinicacid</p>	
<p>Luteolin 7-glucoside</p>	

Luteolin 7-glucuronide	 <p>The structure shows a luteolin aglycone (a flavone with hydroxyl groups at positions 5, 7, and 8) linked via an ether bond at the 7-position to a glucose molecule in its chair conformation. The glucose has hydroxyl groups at positions 2, 3, and 6, and a carboxylic acid group at position 1.</p>
Salvianolic acid	 <p>The structure is a complex polyphenolic compound consisting of a central naphthalene-like core with multiple hydroxyl groups and several ester-linked side chains, including a salicylic acid derivative and a 3,4,5-trihydroxybenzoic acid derivative.</p>
Carnosol	 <p>The structure is a bicyclic diterpene. It features a decalin core with a ketone group at C-10, a methyl group at C-13, and a side chain at C-14 containing a hydroxyl group and an isopropyl group.</p>

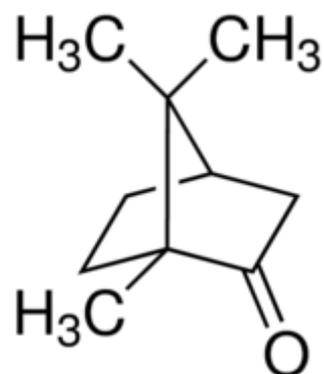


Figure II. 6: Structure moléculaire du camphre.

IV.2. Méthode gravimétrique :

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

$$W_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$$

W_{corr} :Peut être exprimé en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

$$IE_w \% = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{W_{\text{corr}}} \times 100$$

W_{corr} : étant la vitesse de corrosion en l'absence d'inhibiteur.

$W_{\text{corr}}^{\text{inh}}$: la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

Les dimensions des échantillons d'acier sont de $0,3\text{cm} \times 1\text{cm} \times 2\text{cm}$. Ces échantillons sont immergés dans HCl 1M et H_2SO_4 0,5M, sans et avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs testés (EMSO, HESO et le camphre).

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 4 h d'immersion, à une température de 30°C . La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

IV.3. Techniques d'études électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

IV.3.1. Méthodes stationnaires

IV.3.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). E_{corr} est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire/stable indispensable pour le tracé des courbes de polarisation. Dans notre cas, à

30°C, 30 min sont nécessaires pour atteindre cet équilibre dans la solution HCL 1M et une heure dans la solution H₂SO₄ 0,5M.

IV.3.1.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation permettent d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation de films inhibiteurs. En effet, la présence d'un film peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. Cette méthode permet une mesure rapide des vitesses quasi-instantanées de corrosion, et elle est suffisamment sensible et précise pour déterminer à la fois les fortes et les faibles vitesses de corrosion. Le potentiel imposé au métal est fourni par un potentiostat, et il varie linéairement avec le temps. Au début de l'analyse le métal constitue l'anode de la cellule, le potentiel qui lui est appliqué diminue avec le temps si bien qu'à partir d'un certain potentiel, le métal constitue la cathode de la cellule. On admet que l'intensité du courant est négative quand le métal constitue la cathode, positive dans le cas contraire.

L'examen des courbes intensité/potentiel permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement d'un métal plongé dans un réactif donné (figure II-8). Il est important de noter que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'état structural du métal, l'agitation de la solution, la présence d'impuretés dans l'électrolyte, la vitesse de balayage des potentiels, etc. Il en résulte qu'il est très difficile d'effectuer des expériences dans des conditions correspondant exactement à la réalité. Les courbes de polarisation permettent aussi la détermination des différents paramètres électrochimiques, et cela à partir des droites de Tafel. Par exemple, l'extrapolation des branches anodique et cathodique appropriées aux droites de Tafel sur la courbe $\log I=f(E)$ nous permet d'accéder aux valeurs de I_{corr} et E_{corr} (figure II-8).

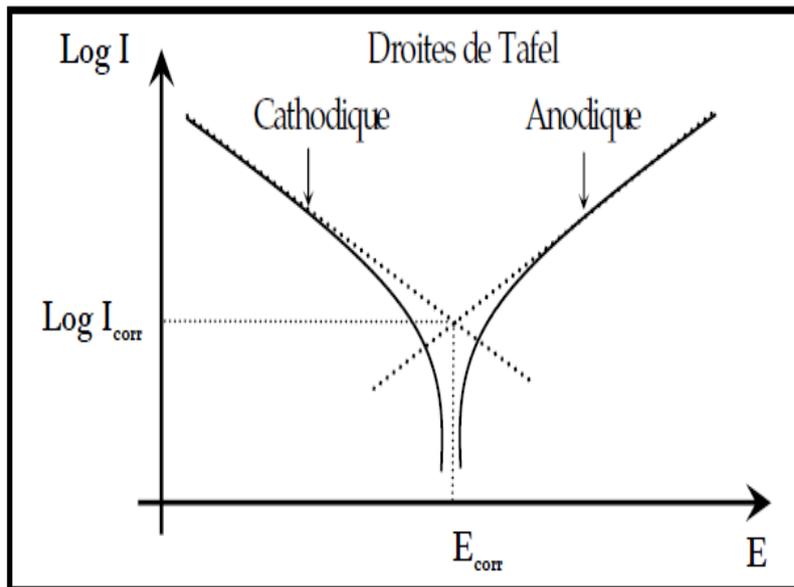


Figure II. 7:Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Les mesures de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation reposent sur un certain nombre d'hypothèses :

- L'adsorption,
- La dissolution anodique du métal se fait à une valence normale,
- Les courants anodiques et cathodiques suivent la relation de Tafel,
- Les réactions anodiques et cathodiques occupent la totalité de la surface du disque de l'électrode de travail.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation dépend uniquement du type de cinétique régissant le processus électrochimique de corrosion. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- ✓ Cinétique d'activation pure ou de transfert de charges.
- ✓ Cinétique de diffusion pure ou transport de matière.
- ✓ Cinétique mixte (activation + diffusion).

IV.3.1.3. Résistances de polarisation

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $E=f(I)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à $\pm 20\text{mV}$ (figure 2.7). La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en Ω/cm^2 . Elle

est définie par la formule de Stern-Geary, qui découle elle-même de l'équation de Butler-Volmer précédemment citée, selon la relation (pour $E = E_{corr}$) :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right) = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \times \frac{1}{I_{corr}}$$

$$Enposant B = \frac{b_a \times b_c}{2.303 (b_a + b_c)}$$

On arrive à l'expression : $I_{corr} = \frac{B}{R_p}$

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion. Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe $E=f(I)$ au voisinage de (figure II-9).

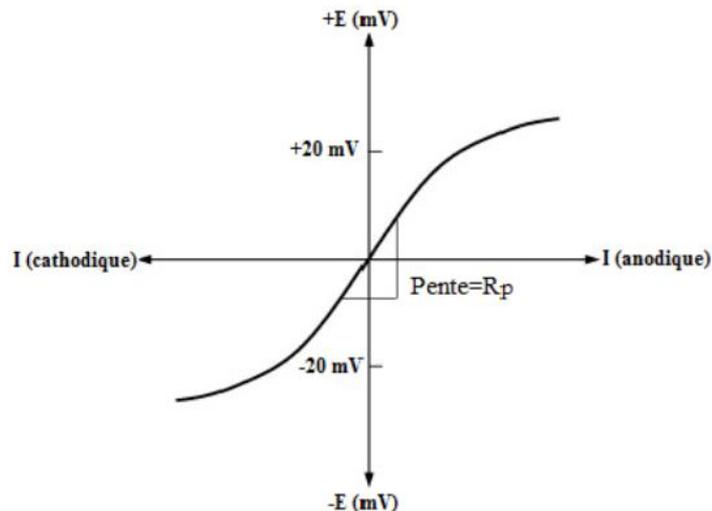


Figure II. 8: Détermination de la résistance de polarisation.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est souvent le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la spectroscopie d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée.

IV.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les méthodes dites non stationnaires ou transitoires, reposent sur les mêmes principes qui justifient l'emploi des méthodes de relaxation en cinétique chimique. A partir d'un état stationnaire, une perturbation de l'interface électrochimique déplace les réactions de leurs états

stationnaires [22–24]. L'analyse de la réponse du système permet d'accéder aux étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global. Ces méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédance électrochimique). Cette dernière a pour objectif, l'identification des étapes élémentaires intervenant dans le processus global qui se déroule à l'interface métal/solution, sous forme de diverses constantes de temps.

Le principe de la SIE consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut-être imposé et le potentiel enregistré (figure II-9). Le système électrochimique peut être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal quand il est soumis à une perturbation (figure II-10).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega)X(\omega)$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

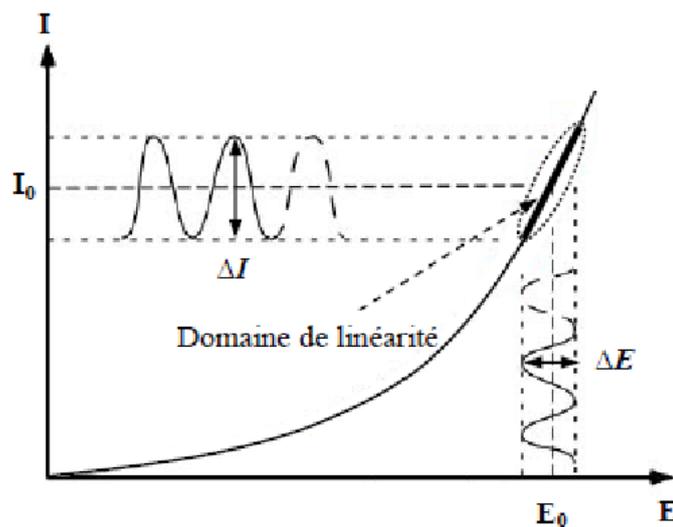


Figure II. 9: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)$$

avec $\omega = 2\pi f$ (pulsation), f est la fréquence de perturbation en Hz.

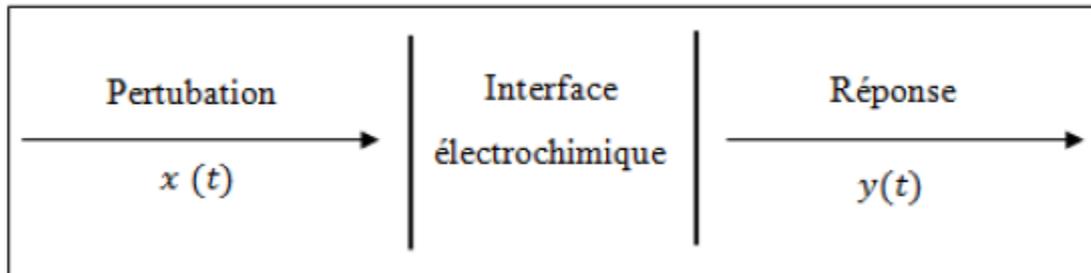


Figure II. 10: Schéma d'une fonction de transfert.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage ϕ entre ΔE et ΔI . Son expression est donnée par l'équation suivante :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \phi)$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \phi)} = |Z| \exp(j\phi)$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase ϕ .

L'analyse de la fréquence pour l'impédance électrochimique permettra de distinguer les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante du temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les unes des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

VI.3.2.1. Représentation des spectres d'impédance et circuits équivalents

❖ Représentation de spectre d'impédance

Les variations de l'impédance complexe $Z(f)$ sont représentées par deux types de diagrammes Nyquist et Bode (figure II-11). Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition ; elles sont complémentaires, chacune montre un aspect particulier du diagramme d'impédance.

La représentation de Nyquist permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence. Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dc}). La représentation de Bode offre une vision complète du domaine de fréquence, sans expliciter certains phénomènes caractéristiques.

La résistance de transfert de charge R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. Celle de l'électrolyte est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de double couche C_{dc} est déterminée à partir de la relation suivante :

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t 2\pi f}$$

étant la fréquence correspondant au sommet de la demi-boucle.

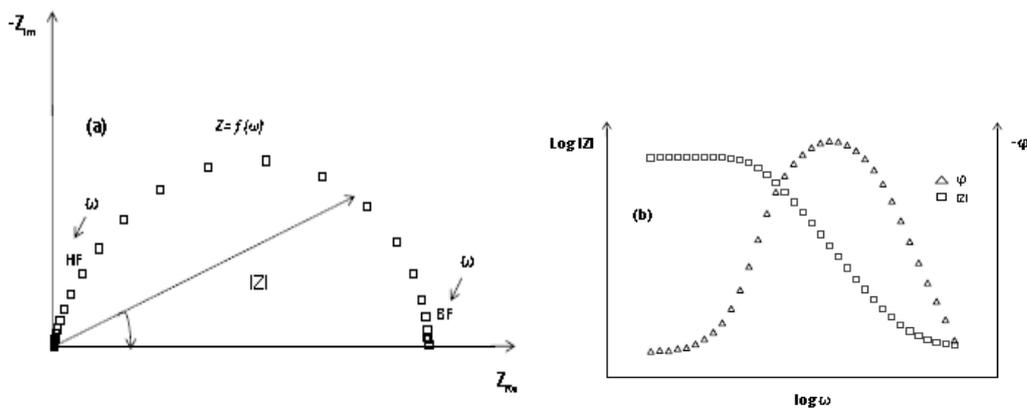


Figure II. 11: Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b).

❖ Utilisation de schémas électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique peut être appropriée à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en séries ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont utilisés afin d'ajuster les diagrammes expérimentaux dans le but d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Néanmoins, l'erreur introduite par l'utilisation de ce type de modèle semble suffisamment faible pour que cette simplification puisse être acceptable. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, les principaux composants utilisés sont la résistance R , la capacité C et l'inductance L . D'autres composants sont propres aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg, liée à une diffusion.

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur, appelé condensateur de double couche interfaciale et noté C_{dc} ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmotz, Gouy-Chapman et Stern [25]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure II-12, appelé circuit de Randles généralisé.

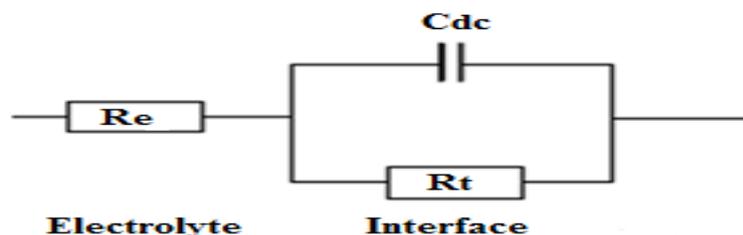


Figure II. 12: Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple.

Ce circuit se compose de la résistance de transfert de charges (R_{tc}), la résistance de l'électrolyte (R_e). Les composantes C_{dc} et R_{tc} sont introduites en parallèle pour rendre compte qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche et le transfert de charge s'effectuent simultanément.

Il existe d'autres types de circuits équivalents. Chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branchée chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants pour le calcul de l'impédance. Il faut suivre la logique physique du système ; les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. Toutefois, leur exploitation est plus délicate puisqu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent, correspondant le mieux à l'interface électrode/électrolyte. C'est-à-dire explicitant les différents phénomènes qui s'y produisent.

❖ **Application aux études sur l'inhibition de la corrosion**

Dans le cadre de l'étude des inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet de déterminer le mode d'action du produit. Cependant, le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles, précédemment cité ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit alors être envisagé. Dans le cas par exemple d'une simple adsorption sur un substrat, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage n par rapport à l'axe réel (figure II-13).

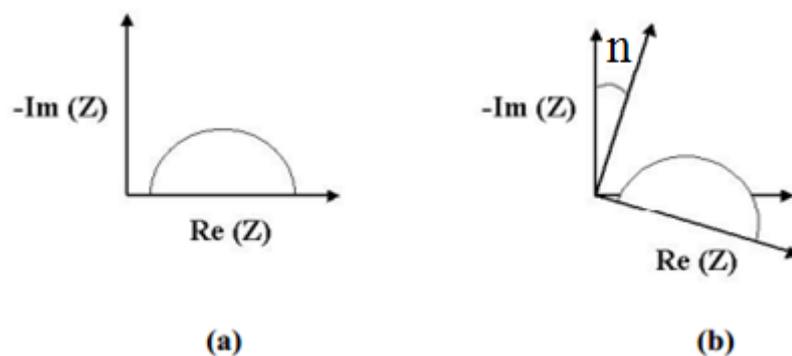


Figure II. 13: Déphasage α observé au niveau du repère du spectre: (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Le déphasage n est attribué, dans la majorité des travaux à une dispersion en fréquence. Cette dispersion serait due à des hétérogénéités de la surface de l'électrode qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [26]. C'est par un élément à phase constante CPE (A, n) que l'on rend compte de ces hétérogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n (compris entre 0 et 1). L'impédance d'un tel élément est donné par la relation suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$$

Où Q est une capacité interfaciale. Dans le cas idéal, le coefficient n vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

Le circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est donné par la figure.II-14 suivante :

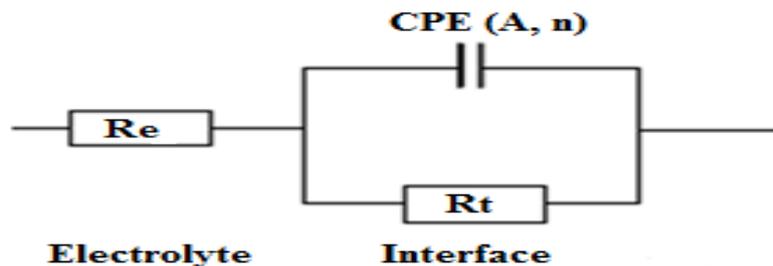


Figure II. 14: Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge).

Ce circuit est constitué de l'élément à phase constante (CPE), utilisé pour rendre compte des hétérogénéités précédemment décrites, de la résistance de l'électrolyte (R_e), et de la résistance de transfert de charge (R_t). La valeur de la capacité double couche est obtenue par l'équation suivante :

$$C_{dc} = (AR_t^{1-n})^{1/n}$$

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se manifeste sur le diagramme de Nyquist par une augmentation du diamètre de la boucle capacitive, accompagné d'une augmentation de R_t et d'une diminution de C_{dc} .

IV.4. Conditions expérimentales des essais électrochimiques

Le dispositif expérimental utilisé comprend une cellule d'électrolyse alimentée par un Potentiostat (RadiometerAnalytical PGZ 100), lié à un ordinateur destiné à l'acquisition et au traitement des résultats. Le programme utilisé est le logiciel Volt Master 4. D'autres logiciels sont utilisés pour affiner les résultats expérimentaux : Origin 6.0 et Ec-Lab.

Les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule en pyrex à trois électrodes: l'acier au carbone C35 d'une surface de 1cm^2 comme électrode de travail (ET) ; le platine comme électrode auxiliaire et une électrode au calomel Saturé ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$) (ECS) comme électrode de référence (Figure III.15). Avant de tracer de chaque courbe, la surface de l'électrode doit être bien polie et lavée. L'électrode est maintenue à son potentiel libre de corrosion. La couche passive est stable et le potentiel d'abandon est constant.



Figure II. 15: Montage expérimental d'étude électrochimique

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique, le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue avec vitesse de balayage de $1\text{mV}/\text{S}$. Cette vitesse nous a permis de nous placer dans un régime quasi-stationnaire.

Les diagrammes d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectués en utilisant un potentiel de perturbation sinusoïdale de 10mV à une fréquence comprise entre 100kHz et 10mHz . Les données expérimentales ont été traitées et modélisées par le circuit équivalent proposé en utilisant EC-Lab logiciel.

IV.5. Méthodes d'analyse de surface et de caractérisation

L'étude de la structure cristalline et de la topographie des surfaces fait appel à différentes techniques. Certaines fournissent une information au niveau microscopique, à savoir microscopes optiques, microscopie électronique à balayage.

IV.5.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Cette méthode est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Les images de la surface des électrodes et la détermination de leur composition chimique ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage : le MEB Quanta 250 de la compagnie FEI (figure II-16).

Les analyses métallographiques MEB ont été réalisées au sein du centre national de Recherche de Fes.



Figure II. 16: Photographie du microscope électronique à balayage.

Ce microscope permet d'imager la surface avec une résolution nanométrique et d'effectuer des micro-analyses chimiques sur tous types d'échantillon. La résolution est de 3 nm et les grossissements peuvent aller de 6x à 10^6 x.

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons (figure III. 17) qui va interagir avec la matière. Cette interaction électrons-matière engendre l'émission de particules et de rayonnement. L'acquisition, par des détecteurs appropriés, des différents signaux émis permet d'étudier la topographie, la microstructure et la composition chimique de la surface.

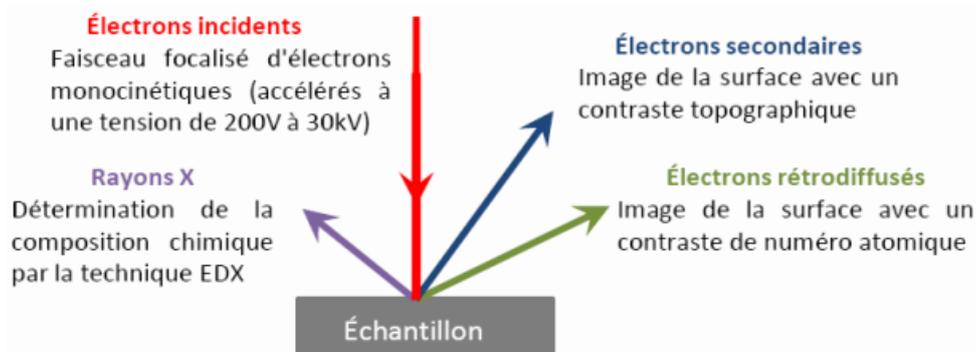


Figure II. 17: Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.

Les électrons secondaires sont émis à partir de la surface du matériau (10 nm) et l'émission est d'autant plus importante que le relief est accentué. La détection des électrons secondaires permet de réaliser des images avec un contraste topographique.

Les électrons rétrodiffusés émis lors de l'interaction électrons-matière sont sensibles au numéro atomique des éléments composant l'échantillon. Ainsi, les éléments légers engendreront l'émission de moins d'électrons rétrodiffusés (ils apparaîtront sombres sur l'image) que les éléments lourds (qui apparaissent clairs à l'image). On peut donc obtenir des images avec un contraste de phases et déterminer le taux de couverture d'une phase sur l'autre.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristiques de fond continu (1 μ m) pour établir la cartographie X de l'échantillon et caractériser la composition chimique analysée : il s'agit du système EDX (Energie Dispersive X-ray). Le système (EDAX GENESIS APEX 2i) permet de réaliser des spectres EDX et donc d'effectuer des analyses chimiques aussi bien qualitatives que quantitatives.

IV.5.2. La spectroscopie des photo-électrons (XPS)

IV.5.2.1. Principe

La spectroscopie des photoélectrons (XPS) est considérée comme la méthode la plus adéquate pour étudier le mécanisme d'adsorption et déterminer la nature du film adsorbé sur la surface métallique.

La spectroscopie des photoélectrons, couramment appelée XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), exploite l'effet photoélectrique découvert par Einstein (figure II.18). En absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un électron afin de retrouver son état de stabilité initial. L'électron ainsi éjecté a pris la totalité de l'énergie du photon incident, pour se libérer de l'atome et acquérir une énergie cinétique. La spectroscopie des photoélectrons consiste donc à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par le matériau irradié par un faisceau de RX. En effet, conformément au principe de conservation de l'énergie, l'énergie cinétique $E_{CX;i}$ d'un photoélectron provenant du niveau i d'un élément X, en première approximation, réponds à la relation:

$$E_{CX;i} = h\nu - E_{LX;i} - \Phi_{sp}$$

$E_{CX;i}$: Energie cinétique du photoélectron émanant de la couche i du matériau X,

$h\nu$: Energie des photons incidents (RX)

$E_{LX;i}$: Energie de liaison de photoélectron (X, i)

Φ_{sp} : Fonction d'extraction du spectromètre

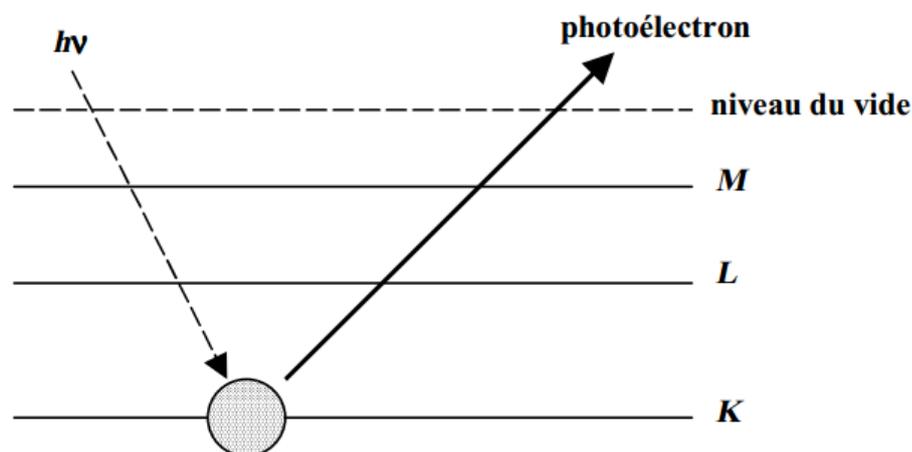


Figure II. 18 :Emission d'un photoélectron.

Dans la pratique, la fonction Φ_{sp} peut être évaluée, à priori, avec un étalon convenable par l'intermédiaire d'un niveau énergétique caractéristique, par exemple Au4f7/2 ou C1s. Cependant, cette détermination reste délicate à cause du phénomène d'effet de charge, non reproductible, se produisant sur des échantillons isolants ou semi-conducteurs. Le potentiel, créé par les charges positives non compensées et provenant de la photoémission, ralentit les photoélectrons, ce qui déplace les pics vers des plus faibles énergies cinétiques. Cette difficulté est parfois résolue en utilisant un élément de référence interne ou ajouté à l'échantillon et subissant donc le même effet de charge. Il existe trois méthodes basées sur ce principe:

- * Dépôt d'or sous forme d'îlots métalliques à la surface de l'échantillon E (Au4f7/2)=84,0 eV,
- * Utilisation du carbone de contamination, toujours présent dans le cas des appareils, utilisant des pompes à diffusion de vapeur d'huile,
- * Utilisation d'un élément faisant partie de l'échantillon.

IV.5.2.2. Conditions opératoires

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectromètre ESCALAB 220 XL du Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université Science et Techniques de Lille (USTL). Il se compose d'un monochromateur de raie Al K α , d'une source de rayon X de 1486,6 eV, d'un analyseur d'énergie (de type hémisphérique), d'un système de détection et d'acquisition et d'un système de pompage. Le monochromateur fonctionne en mode CEA

(CEA = 150 eV pour les spectres survey et CEA = 30 eV pour les spectres haute résolution) en utilisant des lentilles type électromagnétique. Un flux de 6 eV est appliqué sur l'échantillon pour compenser l'effet de charge. Les échantillons sont refroidis à une température inférieure à 173 K avant de passer aux mesures XPS pour éviter la dégradation du produit organique sous l'effet des rayons X et du vide. Un premier calibrage de l'échelle de l'énergie de liaison a été effectué en utilisant les positions des pics de Cu_{2p3/2} (932,7 eV), Ag 3d_{5/2} (368,2 eV) et Au_{4f7/2} (84 eV) et un second calibrage interne est référencé par rapport au C 1s d'énergie de liaison de 285 eV pour les espèces aliphatiques. La quantification de la composition atomique des couches externes et la simulation spectrale des pics expérimentaux ont été réalisées en utilisant un logiciel fourni par VG Scientific.

V. CALCUL THEORIQUE :

Les progrès rapides de la technologie informatique ouvrent de nombreuses possibilités en matière de recherche en science des matériaux. Même si le développement des techniques expérimentales a permis d'obtenir des informations très précises sur les matériaux, les détails électroniques doivent être étudiés. La chimie computationnelle combine toutes les méthodes numériques afin de prédire les propriétés électroniques des structures et des matériaux de tailles différentes[27]. Dans les études d'inhibition de la corrosion, la simulation par ordinateur est un outil puissant et moderne pour trouver des inhibiteurs efficaces car elle peut être exécutée sur de nouveaux produits sans en faire la synthèse. Dans ce travail, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette technique théorique est la plus utilisée pour l'interprétation des résultats expérimentaux d'inhibition de la corrosion.

V.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

L'étude de la réactivité chimique a fait l'ambition de plusieurs chimistes expérimentateurs et théoriciens. Le but principal a été de pouvoir répondre à deux questions principales :

- ⇒ Pourquoi certaines molécules sont plus réactives que d'autres ?
- ⇒ Pourquoi certains sites de la molécule sont plus réactifs que d'autres ?

Pour répondre à ces deux questions, plusieurs théories ont été proposées dont les plus répandues dans les études d'inhibition de la corrosion sont : La théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO)[28] et les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT[29].

- **Théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO) et les paramètres dérivés :**

La connaissance des orbitales moléculaires (OM) d'une molécule permet de connaître sa structure électronique et de prévoir sa géométrie. Un autre objectif de la théorie des OM est la compréhension de la réactivité chimique, c'est-à-dire la facilité qu'a une molécule de se transformer ou de réagir avec d'autres espèces. Les énergies d'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (E_{HOMO}) et d'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie (E_{LUMO}) sont des paramètres très connus de la chimie quantique. Ces orbitales, également appelées les orbitales frontières, déterminent la façon dont les molécules interagissent avec d'autres espèces. L' $HOMO$, traduit le caractère électrodonneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette orbitale moléculaire (OM) est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons. L'orbitale moléculaire $LUMO$ traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons. E_{HOMO} est directement liée au potentiel d'ionisation, par contre E_{LUMO} est directement liée à l'affinité électronique. La différence d'énergie entre $HOMO$ et $LUMO$ ($\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$) est un paramètre important pour la compréhension de la réactivité des molécules; un écart énergétique faible implique une grande réactivité de la molécule dans des interactions chimiques[30].

Dans les interactions entre la surface métallique et les inhibiteurs de corrosion, on considère que l'inhibiteur de corrosion fournit des électrons à l'orbitale d vacante ou partiellement remplie de la surface métallique. De cette manière, les inhibiteurs de corrosion sont considérés comme donneurs d'électrons tandis que les surfaces métalliques sont souvent considérées comme accepteurs d'électrons. Par conséquent, les molécules ayant la capacité de donner les électrons (par exemple des molécules avec hétéroatome, π -électrons et des groupes fonctionnels aromatiques) sont privilégiées pour une interaction avec des surfaces métalliques. Également un inhibiteur de corrosion avec haute énergie $HOMO$ est préféré à un inhibiteur de corrosion avec une faible énergie $HOMO$ afin d'interagir avec la surface métallique. Selon le théorème de Koopmans[31], le potentiel d'ionisation I et l'affinité électronique A peuvent être exprimés comme suit en termes de E_{HOMO} et E_{LUMO} , respectivement :

$$I = -E_{HOMO}$$

$$A = -E_{LUMO}$$

Lorsque les valeurs de I et A sont connues, on peut déterminer les valeurs d'électronégativité absolue χ , la dureté absolue η et la douceur σ (l'inverse de la dureté) en utilisant les expressions suivantes :

$$\chi = \frac{A + I}{2} \quad \text{et} \quad \eta = \frac{I - A}{2}$$

De plus, pour une réaction de deux systèmes ayant des électronégativités différentes, le flux électronique se produira à partir de la molécule ayant une faible électronégativité (l'inhibiteur organique) vers celle de plus forte valeur (la surface métallique), jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient identiques[32]. Par conséquent, la fraction d'électrons transférés (ΔN) à partir de la molécule inhibitrice vers l'atome métallique est calculée selon l'équation suivante[32]:

$$\Delta N = \frac{\phi - \chi_{inh}}{\eta_{Fe} - \eta_{inh}}$$

Où ϕ et χ_{inh} désignent, respectivement, la fonction de travail et l'électronégativité absolue de la molécule de l'inhibiteur, et η_{Fe}, η_{inh} , représentent, respectivement, la dureté absolue de Fe et de la molécule d'inhibiteur. Le calcul de la valeur ΔN est plus approprié par l'utilisation de la fonction de travail (ϕ). Pour cette raison, afin de calculer ΔN , χ_{Fe} est remplacé par ϕ . A partir des calculs DFT, les valeurs obtenues de ϕ sont 3.91 eV, 4.82 eV et 3.88 eV pour les surfaces Fe (100), (110) and (111), respectivement[33]. La dureté globale de Fe est nulle, en supposant que pour une masse métallique I égale A car ils sont plus doux que les atomes métalliques neutres [32].

V.2. Détails de calcul

Pour l'étude théorique, les optimisations de la géométrie des inhibiteurs ont été effectuées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'échange de trois paramètres de la Beck fonctionnelle et Lee-Yang-Parr corrélation non-locale fonctionnelle (B3LYP)[34] avec 6-31G (d, p) ensemble de base des orbitales atomiques mis en œuvre dans le paquet 03 de programme gaussienne[35].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. AFNOR, "Huiles essentielles: recueil de normes françaises". Association française de normalisation, Paris, p 139-140; (1986).
- [2]. Longevialle P., Spectrométrie de masse des substances organiques, Masson, Paris, 1981.
- [3]. Constantin E., Spectrométrie de masse, Lavoisier Tec & Doc, Paris, 1996, 1-14.
- [4]. Pradeau, D., Cohen, Y., "L'analyse pratique du médicament", Ed, médicales internationales, p 418-428; (1992).
- [5]. M. Debray, H. Jacquemin, R. Razafindrambo, Travaux et documents de l'Orstom, Paris, N°8 (1971).
- [6]. E. Trease, W.C. Evans, Pharmacognosiy, 13th edition, Balliere Tindall, London (1987) 61-62.
- [7]. A. Banso, S. Adeyemo, Biokemistri 18 (2006) 39–44.
- [8]. A. Joshi, M. Bhoje, A. Saatarkar, J. Chem. Pharm. Res. 5 (2013.) 80–87.
- [9]. G.A. Ayoola, H.B. Coker, S.A. Adesegun,, A.A. Adepoju-Bello, K. Obaweya, E.C. Ezennia, T.O. Atangbayila, J. Pharm. Res. 7 (2008) 1019–1024.
- [10]. J.B. German, R.L. Walzem, The health benefits of wine *Annu. Rev. Nutr.*, 20 (2000) 561- 593.
- [11]. V.L. Singleton, R. Orthofer, R. M. Lamuela-Raventos. *Methods Enzymol.* (1999) 152-177.
- [12]. P. Ribereau- Gayon, Les composés phénoliques des végétaux, DUNOD, Paris, (1968).
- [13]. A. Djeridane, M. Yous, B. Nadjemi, D. Boutassouna, P. Stocker, N. *Food Chem.* 97 (2006) 654-660.
- [14]. B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge, *Free radicals in biology and medicine*, Oxford, UK. (1999).
- [15]. J. Pincemail, J.D. Defraigne, Les antioxydants un vaste réseau de défenses pour lutter contre les effets toxiques de l'oxygène. Service de Chirurgie Cardio-vasculaire, Pro biox SA. Sart Tilman 4000 Liège, Belgique, (2004).
- [16]. A. Diallo, Etude de la phytochimie et des activités biologiques de *Syzygium guineense* willd. (*MYRTACEAE*). Thèse de Doctorat. Mali (2005).
- [17]. M.S. BLOIS, Antioxidant determination by the use of a stable free radical. *Nature*, 181 (1958) 1199-1200.
- [18]. W. Brand-Williams, M.E. Cuvelier, C. Berset, Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Food. Sci. Technol.*, 28 (1995) 25-30.
- [19]. D. Lopes-Lutz, D.S. Alviano, C.S. Alviano, P. P. Kolodziejczyk, Screening of chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of *Artemisia* essential oils, *Phytochemistry*. 69 (2008) 1732-1738.
- [20]. E.J. Lien, S. Ren, H.H. Bui, R. Wang, Quantitative structure-activity relationship analysis of phenolic antioxidants. *Free Radic. Biol. Med.* 26 (1999) 285-294.

- [21]. K. Thaipong, U. Boonprakob, K. Crosby, L.C. Zevallos, D. H. Byrne, Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts, *J. Food Composition. and Analysis* 19 (2006) 669–675
- [22]. I. Annergren, M. Keddam, H. Takenouti, D. Thierry, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 1121-1135.
- [23]. M. Keddam, O.R. Matos, H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc* 128 (1981) 226-274.
- [24]. W. Lorentz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.* 21 (1981) 647-672.
- [25]. F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, A. Elfarouk, H. Vezin., *Electrochimica Acta.*, 52 (2007) 6865–6872.
- [26] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 845-854.
- [27] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford university press, 1989.
- [28] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 722–725.
- [29] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1793–1874.
- [30] S. Hammes-Schiffer, H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 523–532.
- [31] V. Sastri, J. Perumareddi, *Corrosion.* 53 (1997) 617–622.
- [32] S. Martinez, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 97–102.
- [33] Z. Cao, Y. Tang, H. Cang, J. Xu, G. Lu, W. Jing, *Corros. Sci.* 83 (2014) 292–298.
- [34] A. Kokalj, *Chem. Phys.* 393 (2012) 1–12.
- [35] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, Al M. A. Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, revision C. 02, (2008).

**CHAPITRE III : RESULTATS DU RENDEMENT, DE LA
COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HE ET EXTRAIT ET
ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DE L'EXTRAIT**

I. INTRODUCTION

Depuis l'antiquité, les plantes aromatiques constituent une vraie source naturelle de principes actifs possédant des propriétés pharmacologiques très importante. La valorisation et la mise en valeur de ces derniers est devenue une nécessité. Les propriétés des plantes dépendent de la présence d'agents bioactifs variés et appartenant à différentes classes chimiques [1]. Le Maroc, par sa situation géographique, offre une flore riche et diverse. Un grand nombre de plantes aromatiques y pousse spontanément. Ces dernières années, l'intérêt porté à ces plantes n'a pas cessé de croître. A cet effet, on s'est intéressé à l'une des espèces de la famille des Lamiacées : la sauge (*Salvia Officinale*).

II. RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE ET EN EXTRAIT METHANOLIQUE

Le rendement moyen en huile essentielle (HE) et en extrait méthanolique (MeOH) de chaque espèce a été calculé en fonction de la matière végétale obtenue à partir de la plante. Les rendements obtenus sont regroupés dans le tableau III-1.

Tableau III. 1: Rendement en huile essentielle et en extrait de la sauge Officinale

Région	Espèce	Rendement en HE (%)	Rendement en extrait MeOH (%)
Salé	<i>Salvia officinale</i>	1,42	7,5

Le rendement en HE de notre plante était de l'ordre de 1,42%. Ce rendement est inférieur à ceux obtenus en France (2,05%), Hongrie (2,50%), Portugal (2,90%), Roumanie (2,30%) [2] Tunisie: Djebel west (2,55%) et Marsa (1,80%) [3], Algérie (0,08%) [4].

III. CARACTERISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE

L'analyse de l'huile essentielle(HE) se déroule en trois étapes : extraction des composés volatiles de la plante étudiée, l'analyse et le traitement des signaux pour identifier et/ou quantifier l'HE. Cette dernière a été extraite par hydrodistillation sur un appareil Clevenger, l'HE obtenue était de couleur jaune pâle. Pour l'HE de *S. Officinale* marocaine, 27 composés ont été identifiés par l'analyse CPG / FID et GC-MS, représentant 96,9% de la composition chimique globale. Les constituants volatils de l'HE (teneur en pourcentage de chaque composé, ordre d'éluion et indice de rétention RI) sont résumés dans le tableau III-2.

Tableau III. 2:Composition chimique de l'HE de la sauge Officinale

N ^o _a	Components	RI _a ^c	RI _p ^d	% ^e	RI _l ^b
1	α -Pinene	930	1029	0.6	936
2	Camphene	943	1074	1.2	950
4	β -Pinene	970	1116	1.0	978
5	Myrcene	981	1165	1.2	987
6	α -Terpinene	1079	1185	0.2	1013
7	p-Cymene	1012	1271	0.3	1015
8	1,8-Cineol	1022	1216	11.0	1024
9	Limonene	1022	1205	1.2	1025
10	γ -Terpinene	1049	1248	0.5	1051
11	Terpinolene	1079	1285	0.3	1082
12	α -Thujone	1090	1421	16.9	1089
13	β -Thujone	1100	1438	6.3	1103
14	Camphor	1126	1512	36.1	1123
15	Pinocamphone	1139	1540	0.4	1139
16	Borneol	1151	1689	2.1	1150
17	Terpinen-4-ol	1163	1594	0.5	1164
18	Myrtenal	1171	1616	0.1	1172
19	α -Terpineol	1173	1684	0.4	1176
20	Myrtenol	1180	1778	0.2	1178
21	Bornyl acetate	1270	1574	0.5	1270
22	Carvacrol	1278	2191	0.1	1278
23	E-Caryophyllene	1418	1594	3.1	1421
24	α -Humulene	1451	1663	2.7	1455
25	Caryophyllene oxide	1569	1964	0.4	1578
26	Globulol	1583	2068	6.0	1589
27	Manool	2045	2642	3.6	2070
TOTAL				96.9	

^a : indices de rétention sur la colonne apolaire (Rtx-1)

^b RI _l : indices de rétention sur la colonne apolaire de la littérature [5]

^d RI _p : indices de rétention sur la colonne polaire (Rtx-Wax)

^e : les pourcentages relatifs des composants (%)

Les principales composantes de l'HE de *S. Officinalis* sont le camphre (36,1%), l' α -thujone (16,9%), suivie de 1,8-cinéole (11%), de la β -thujone (6,3%) et du globulol (6 %). Dans un article récent [6] l' α -thujone (24,9%), suivi de la β -thujone (15,6%) ont été signalés comme les composés les plus abondants dans *S. Officinalis* récolté en Algérie. Cependant, dans

notre étude, l' α -thujone est présente à un faible pourcentage de 16,3%, alors que la β -thujone n'a atteint que 6,3% de la composition chimique globale. La fraction de sesquiterpéniques (hydrocarbures et oxygénés) a été trouvée à des quantités inférieures (15,8%) et les monoterpènes oxygénés (63,6%) sont quantitativement la fraction principale de notre huile essentielle, suivie par la fraction d'hydrocarbures monoterpènes (17,5%). L' α -thujone (16,9%) et le camphre (36,1%) sont les composés les plus abondants des monoterpènes oxygénés. Cependant, dans des études antérieures [7], l' α -thujone était le composé principal dans toutes les huiles analysées de *Salvia* (collectées en Roumanie) (31,23-52,86%), suivie du camphre et du viridiflorol et les monoterpènes oxygénés ont été aussiprésentsà des pourcentages élevés (49,78-79,2%). En comparaison à d'autres espèces de *Salvia*, le camphre (54,2%), l' α -humulène (4,0%), l'hydrate cis de sesquisabinène (2,8%), Myrréol (2,6%), β -bisabolol 2,2%) et 1,8-cinole (2,1%) étaient les composés prédominants dans l'huile essentielle de *Salvia* de l'hortensia. Cette huile essentielle a également été caractérisée par une grande quantité de monoterpènes oxygénés (69,6%) [8]. Le contenu élevé du camphre dans les espèces de *Salvia* a également été rapporté par d'autres auteurs [9]. La composition des huiles essentielles de l'espèce *Salvia* se caractérise par une diversification importante. Selon la littérature, la variabilité de la composition chimique de l'huile essentielle peut être attribuée à différentes facteurs : sources géographiques, génotypes, conditions climatiques, pratiques culturelles, maturité, la méthode d'extraction et conditions de stockage [10,11].

IV. CARACTERISATION DES EXTRAITS

IV.1. Criblage phytochimique

Les tests phytochimiques ont été réalisés sur les extraits préparés à partir des parties aériennes de *S. Officinale* en utilisant des réactifs spécifiques de révélation. Le criblage phytochimique a permis de mettre en évidence divers métabolites secondaires dans la plante : flavonoïdes, tanins, alcaloïdes, saponosides, stérols et triterpénoides et terpénoides. La détection de ces composés chimiques est basée sur des essais de solubilité des constituants, des réactions de précipitation et un changement de coloration. Le Tableau III-3 regroupe les résultats des tests chimiques réalisés sur *S. Officinale*.

Tableau III. 3: Résultats des réactions de caractérisation des différents groupes chimiques de la plante *S. Officinale*

Familles chimiques recherchées	Parties aériennes de <i>Salvia Officinale</i>
Flavonoïdes	++
Tannins galliques	+++
Tannins catéchique	-
Alcaloïdes	++
Saponosides	+
Stérols	-
Triterpénoides	+
Terpénoides	+
(+) : Présence faible ; (+++) : Présence forte (++) : Présence moyenne ; (-) : Absence.	

Les résultats expérimentaux des tests phytochimiques montrent la présence des flavonoïdes, des tanins galliques, des alcaloïdes, des saponosides, des triterpénoides et terpénoides, dans la partie aérienne de *S. Officinale* avec des intensités variables. Comme d'autres espèces de la famille des Lamiacées, *S. Officinale* est riche en divers métabolites secondaires. Ceci explique l'intérêt porté par les chercheurs à travers les études scientifiques sur cette plante [12].

IV.2. Dosage polyphénols et flavonoïdes totaux

Les polyphénols sont des molécules bioactives très recherchées parce qu'elles sont reconnues pour leurs excellentes propriétés antioxydantes et antimicrobiennes. Pour ces raisons, un dosage de ces composés a été effectué. Le dosage des polyphénols totaux a été réalisé par la méthode spectrophotométrique en utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu. Les teneurs obtenues sont exprimées en mg équivalent acide gallique par milligramme d'extrait ($\mu\text{g GAE/mg}$), en utilisant la courbe d'étalonnage obtenue par l'acide gallique (figure III-1b). Le dosage des flavonoïdes a été réalisé par la méthode colorimétrique au chlorure d'aluminium (AlCl_3) [11]. La quercétine prise comme contrôle positif, nous a permis de tracer une courbe

d'étalonnage (figure III-1a) à partir duquel nous avons calculé la teneur en flavonoïdes totaux dans nos extraits qui est exprimée en μg équivalent de quercétine (μg EQ) par milligramme d'extrait.

Les teneurs en polyphénols et flavonoïdes totaux obtenus par les deux extraits de *S. Officinale* (tableau III-3).

Tableau III. 4: Teneur en phénols et flavonoïdes totaux de deux extraits de *Salvia Officinale*

Parties aériennes de <i>S. officinale</i>	Polyphénols totaux (μg EAG/mg d'extrait)	Flavonoïdes totaux (μg QE/mg d'extrait)
Methanol	158.8	133.6
Eau -methanol	91	78

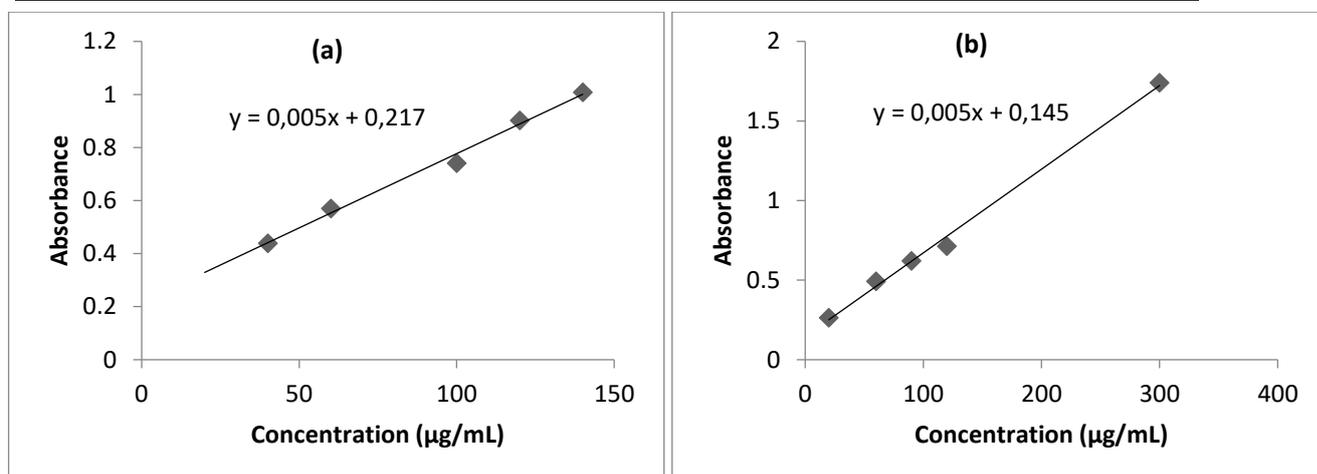


Figure III. 1: Courbe d'étalonnage (a) Quercétine (b) Acide gallique

Selon les résultats du tableau III-3, l'extrait méthanolique possède le contenu le plus élevé en polyphénols et flavonoïdes totaux avec des teneurs égales à $158,8 \mu\text{g}$ EAG/mg d'extrait et $133,6 \mu\text{g}$ QE/mg d'extrait, respectivement. Cependant, l'extrait d'eau-méthanol présente un niveau inférieur de tous ces composés ($91 \mu\text{g}$ EAG/mg d'extrait en phénols et $78 \mu\text{g}$ QE/mg d'extrait en flavonoïdes). Ces résultats prouvent que le méthanol seul est un bon solvant dans l'extraction de composés phénoliques à partir de la plante par rapport à l'extrait hydro-alcoolique en raison de sa polarité et de sa bonne solubilité [13,14].

Nous avons constaté que ce niveau de polyphénols totaux était meilleur que les valeurs rapportées dans la littérature par d'autres espèces telles que les camphories de *Tarhnonanthus* ($26,9 \text{ mg/g}$ d'un extrait de méthanol) rapporté par S.K Nanyonga et coll.[15] et les feuilles de

Salvia Sclarea (7.71 à 13.21 mg GAE/g d'extrait sec) récoltée en cinq années consécutives (de 2006 à 2010) rapporté par TULUKCU et coll. [16].

Le contenu polyphénolique varie qualitativement et quantitativement d'une plante à une autre. Cela peut être attribué à plusieurs facteurs tels que les conditions climatiques et environnementales, la période de la récolte, la saison de la récolte, le stade de développement de la plante...etc.

V. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE

L'étude de l'activité antioxydante des extraits végétaux permet de contribuer à la fabrication de produits écologiques. Les consommateurs considèrent plus sûres et plus saines les produits élaborés à partir des ingrédients naturels rejetant les additifs synthétiques, d'où l'intérêt de la recherche et l'identification des nouvelles substances naturelles capables d'être utilisées comme source d'antioxydants. Dans la littérature, plusieurs extraits de plantes aromatiques sont prouvés comme sources potentielles de composants chimiques naturels responsables de l'activité antioxydante tels que l'extrait de thym, d'origan, de carvi ... [17-20]. C'est dans ce contexte que nous avons orienté notre recherche vers l'évaluation de l'activité antioxydante de l'huile essentielle et de l'extrait méthanolique de la plante *S. officinale* par deux méthodes différentes, à savoir : le test de DPPH• (2,2-diphényle-1-picrylhydrazyle) et le test d'ABTS (Acide 2,2'-azinobis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)).

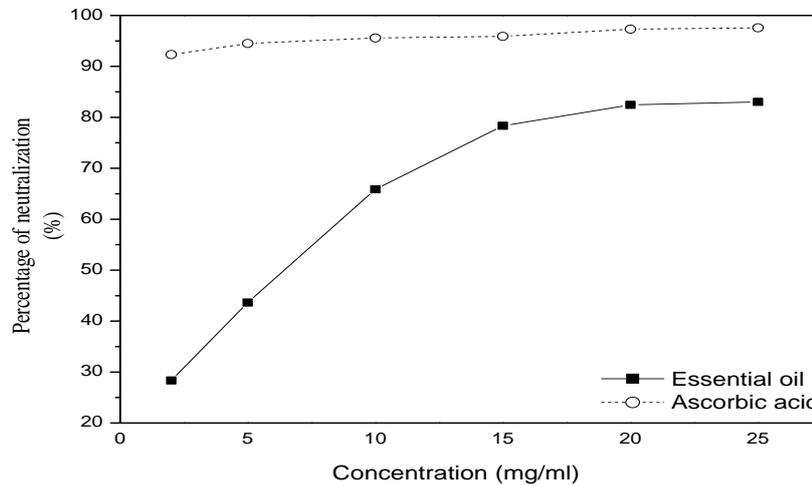
V.1. Piégeage du radical libre DPPH (2,2-diphényle-1-picrylhydrazyl)

Le DPPH (2,2-diphényle-1-picrylhydrazyl) est généralement le substrat le plus utilisé pour une évaluation rapide et directe de l'activité antioxydante en raison de sa stabilité en forme radicale libre et la simplicité de l'analyse. Il absorbe dans le visible à une longueur d'onde de 517 nm.

La capacité de neutralisation des radicaux libres de DPPH par l'HE et l'extrait méthanolique de *S. officinale* a été mesurée à différentes concentrations. Les deux figures III-2a et III-2b rapportent les pourcentages de neutralisation obtenus en fonction de différentes concentrations utilisées en extrait, en HE et en acide ascorbique utilisé comme témoin positif (antioxydant synthétique). Il est bien clair, d'après ces deux figures (III-2a et III-2b), que les pourcentages de neutralisation deviennent plus importants en augmentant la concentration de différents échantillons testés ; ce qui reflète la présence des composés qui peuvent réduire le radical DPPH. L'activité la plus forte a été obtenue par l'extrait méthanolique et la plus faible a été obtenue par l'HE. La capacité antioxydante totale est exprimée en pourcentage de

neutralisation. L'activité antioxydante de l'extrait méthanolique était d'environ 92% pour une concentration maximale de 350 $\mu\text{g/mL}$ et celle de l'HE était d'environ 80% pour une concentration de 25 mg/mL .

(a)



(b)

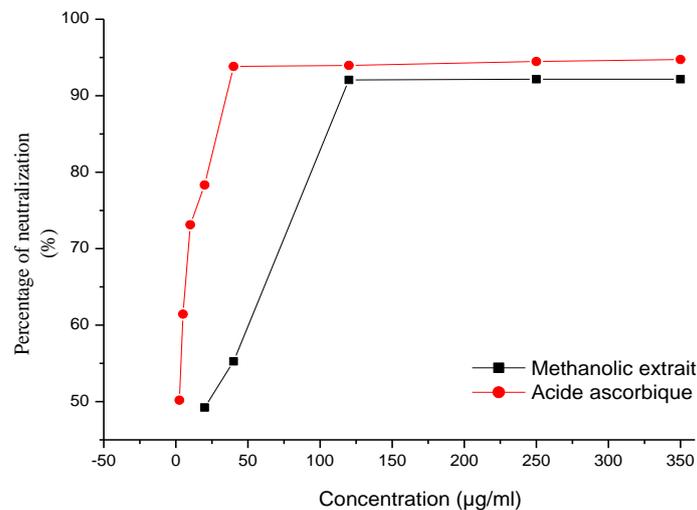


Figure III. 2: Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction de différentes concentrations en HE (a) et en extrait méthanolique (b)

La capacité antioxydante de nos différents extraits est déterminée à partir des valeurs d'IC₅₀, paramètre couramment utilisé pour mesurer et comparer l'activité antioxydante. C'est la concentration en extrait ou en HE nécessaire pour réduire 50% du radical DPPH. Une valeur faible d'IC₅₀ correspond à une activité antioxydante plus élevée de l'extrait ou de l'HE.

Les résultats obtenus par le test DPPH, exprimés en termes de concentration inhibitrice à 50% des radicaux libres (IC50), sont présentés dans le tableau III-4. Les valeurs obtenues sont comparées à celles obtenues par le composé de référence (acide ascorbique). Les valeurs d'IC50 sont obtenues graphiquement à partir des deux figures 1a et 1b.

Tableau III. 5: La valeur IC50 de l'huile essentielle et l'extrait méthanolique de la sauge officinale et d'acide ascorbique

Echantillon	IC50 value (mg/mL)
Huile essentielle	6.412
Extrait méthanolique	0.0232
Acid Ascorbique	0.00135

La plus grande activité a été obtenue par l'extrait de méthanol (IC50 = 0,0232 mg/mL) et la plus faible a été révélée par l'huile essentielle (IC50 = 6,412 mg/mL). En outre, ces résultats sont significativement faibles par rapport à l'acide ascorbique antioxydant de référence dont l'IC50 atteint seulement 0,00135 mg/mL.

La comparaison de ces résultats avec celles trouvées avec d'autres plantes éclaire l'importance de la capacité des échantillons étudiés, de piéger les radicaux libres. En effet, l'étude menée par Lamaison et coll. [21], ont montré que les extraits de feuilles de *Salvia officinale* ont été moins actifs par rapport au nôtre avec une dose d'IC50 de 41 µg/ml. De plus, Grzegorzczuk et coll. [22] ont trouvé que les extraits méthanoliques des feuilles de *S. Officinale* ont des effets antioxydants qui varient entre 18.4 µg/ml et 81.7 µg/ml. Nos résultats sont beaucoup importants en comparaison avec d'autres espèces de *Salvia*, tels que les extraits de feuilles de *Salvia Sclarea* (IC50= 45 µg/ml), *Salvia triloba* (IC50 = 50 µg/ml) et *Salvia lavandulifolia* (IC50 = 80 µg/ml) [22] et l'huile essentielle de *Salvia chudaei* Batt. et Trab (IC50 = 4.22 µg/ml) [23]

V.2. Test ABTS (Acide 2,2'-azinobis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique))

L'activité antioxydante de nos échantillons a été évaluée en utilisant un autre essai complémentaire à savoir : le test de l'ABTS (acide 2,2'-azinobis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)). Les résultats du deuxième test, nous permettent de mieux apprécier les propriétés antioxydantes de la plante étudiée. Les résultats obtenus (figure 2a et 2b) sont en accord avec ceux obtenus par le test de DPPH; une grande différence dans le pouvoir antioxydant entre l'extrait méthanolique et l'HE de *S. Officinale* a été révélée. L'extrait méthanolique affiche un

fort pouvoir de neutralisation des radicaux d'ABTS (93% pour 350 $\mu\text{g/mL}$), par contre l'HE a montré l'activité antioxydante la plus faible avec une inhibition de 84% pour une concentration élevée (25 mg/mL).

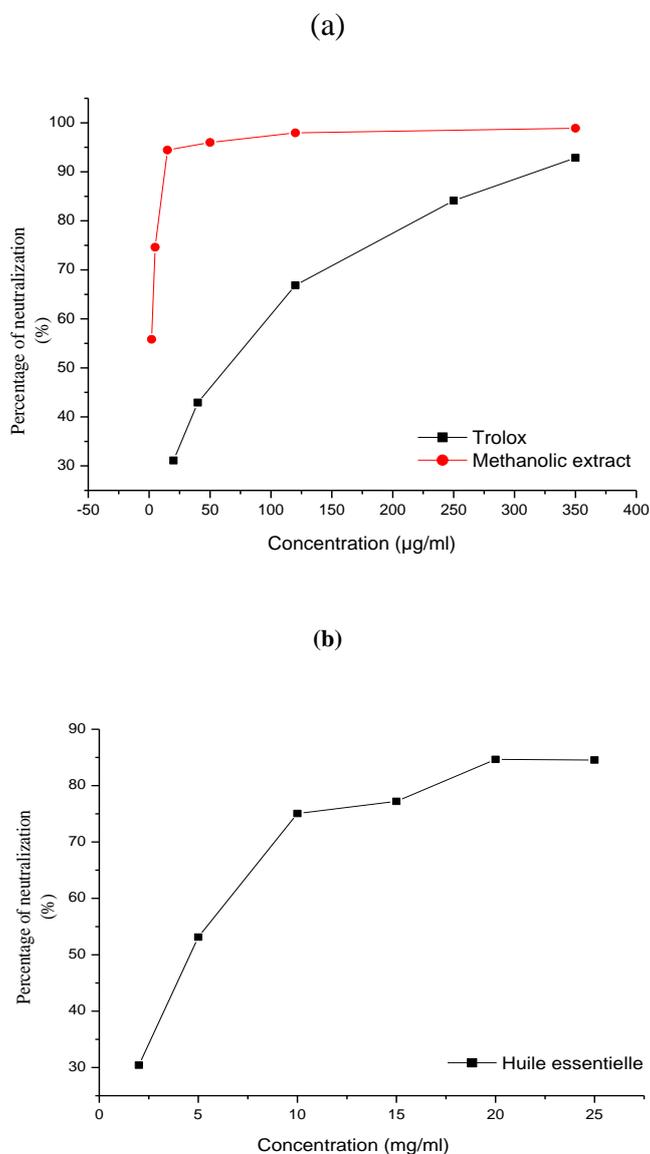


Figure III. 3: Pourcentages de neutralisation de l'ABTS en fonction de différentes concentrations en extrait MeOH et en acide ascorbique (a), en HE (b)

Tableau III. 6: La valeur IC₅₀ de l'huile essentielle et l'extrait méthanolique de la sauge officinale et d'acide ascorbique

Echantillon	IC ₅₀ value (mg/mL)
-------------	---

Huile essentielle	4,55
Extrait methanolique	0,0646
Trolox	0,00147

Nous avons calculé les concentrations qui fournissent 50% d'inhibition (IC50) à partir des figures VI-2a et VI-2b. L'activité la plus puissante a été obtenue par l'extrait méthanolique (IC50 = 0,0646 mg/mL), suivie de celui de l'HE avec IC50 de 4,55. Ces résultats restent moins significatifs par rapport au témoin (trolox) qui se montre plus performant. En effet, la valeur d'IC50 d'antioxydant synthétique obtenue avec le trolox est atteinte 0,00147 µg/ml (tableau III-4). On peut en déduire que l'extrait obtenu en utilisant un solvant à haute polarité (méthanol) était considérablement plus efficace que l'HE obtenue par hydrodistillation. Les propriétés antioxydantes de la plante étudiée peuvent avoir une liaison avec les constituants chimiques qui la compose. Les teneurs élevées en polyphénols contenus dans l'extrait de *S. officinale* sont probablement responsables de son activité antioxydante importante, ils réagissent comme réducteurs des radicaux libres [24]. L'huile essentielle de *S. officinale* dispose également d'une activité antioxydante non négligeable, cette activité est peut-être liée à la présence des composés phénoliques dans cette HE tels que le camphre qui est un composé majoritaire de notre HE avec une concentration de 36.1 % et reconnu par sa forte activité antioxydante [25]. Ce n'est pas uniquement les composés majoritaires des HE qui sont responsables de l'activité antioxydante, mais il peut y avoir aussi d'autres composés minoritaires qui peuvent interagir d'une façon synergique ou antagoniste pour créer un système efficace vis-à-vis des radicaux libres [26,27].

De nombreuses études menées avec d'autres espèces de sauges confirment leur pouvoir antioxydant. C'est le cas de l'étude réalisée sur l'espèce *S. Tomentosa* par BEKTAS et coll [28] et dans laquelle l'IC50 maximal de l'HE a atteint les 145 µg/ml. Ces valeurs comparées aux nôtres paraissent meilleurs. En effet, les huiles de *Salvia Aucheri var aucheri*, *S. Aramiensis* et *S. Piliifera* donnent des IC50 de 18,8 µg/ml, 12,2 µg/ml et de 24,1 µg/ml respectivement, ces espèces sont moins efficaces que le nôtre [29].

CONCLUSION

La flore Marocaine est riche en plantes aromatiques et médicinales utilisées en médecine traditionnelle. Les huiles essentielles et les composés phénoliques de matériel végétal constituent une vraie source de produits bioactifs trouvant leurs emplois dans divers secteurs. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude phytochimique et du pouvoir antioxydant de l'HE et de l'extrait de *S. officinalis* du Maroc. Le screening phytochimique a mis en évidence la présence de divers métabolites secondaires dans l'extrait brut : tanins, alcaloïdes, saponosides, terpénoïdes, triterpénoïdes, stérols et flavonoïdes. La teneur totale en phénol dans l'extrait méthanolique de *S. officinalis* était de 158,8 µg GAE /mg et celle des flavonoïdes de 133,6 µg QE/mg. Les résultats de l'activité antioxydante ont révélés une propriété antiradicalaire plus élevée pour l'extrait de méthanol (IC₅₀ = 0,0232 mg / ml) par rapport à l'huile essentielle (IC₅₀ = 6,412 mg / ml). Ces résultats révèlent des perspectives prometteuses pour l'exploitation future de *S. officinalis* autant que source potentielle d'antioxydants naturels.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. Johnson, *biofuture* 186 (17) (1994) 14.
- [2] J.C. Chalchat, A. Michet, B. Pasquier, *Flavour. Frag. J* 13 (1998) 68.
- [3] S. Fellah, M. Romdhane, M. Abderraba, *J. Soc. Alger. Chim.* 16 (2) (2006), 193
- [4] S. Djeddi, N.S. Bouchenak, I. Settar, L. Halli, *Global J. of Medicinal Plant Research*, 1(1) (2012) 46.
- [5] K. König, I. Riemann, W. Fritzsche, *Optics Letters*; 26 (11) (2001) 819.
- [6] I. Oniga, R. Oprean, A. Toiu, D. Benedec, *Revista medico-chirurgicala a Societatii de Medici si Naturalisti din Iasi*, 114(2) (2009) 593-595.
- [7] A.C.R. Kotan, S. Kordali, M. Kesdek, Y. Kaya, H. Kilic, *Biochemical Systematics and Ecology*, 36 (2008) 360.
- [8] M. Akin, B. Demirci, Y. Bagci, KHC Baser, *Afr. J. Biotechnol.* 9 (2010) 2322.
- [9] H. Falleh, R. Ksouri, K. Chaieb, N. Karray-Bouraoui, N. Trabelsi, M. Boulaaba, C. Abdelly, *C. R. Biologies*, 331 (2008) 372.
- [10] C. Besombes, Thèse de Doctorat : Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermomécanique d'herbes aromatiques. Applications généralisées. Université de La Rochelle. (2008).
- [11] F. Naghibi, M. Mosaddegh, S. Mohammadi Motamed, A. Ghorbani, *J. Pharm. Res.* 2 (2005) 63.
- [12] M. Djeridane, B. Yousfi, D. Nadjemi, P. Boutassouna, N. Stocker *N Food Chemistry*, 97 (2006) 654.
- [13] Z. Kequan, Y. Liangli, *LWT – Food Sci. Technol.* 37 (2004) 717.
- [14] P. Siddhuraju, K. Becker, *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(8) (2003) 2144.
- [15] S. K. Nanyonga, A. Opoku, F. Lewu, A. O. Oyedeji, M. Singh, (2013). *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 7(7) 360.
- [16] E. Tulukcua, H. Yalcinb, I. Ozturkb, O. Sagdic, *Industrial Crops and Products*, 39 (2012) 69.
- [17] L. El Hattabi, N. El Madani, Z. Charrouf, J. Costa, J. M. Desjobert, M. Tabyaoui, *Der Pharma Chemica*, 8(7) (2016,) 7.
- [18] I. Samojlik, I. LAKIĆ, N. MIMICA-DUKIĆ, *Journal of agricultural and food chemistry*, 58 (15) (2010) 8848.
- [19] A. Najda, J. Dyduch, N. Brzozowski, *Vegetable Crops Research Bulletin*, 68 (2008) 127.
- [20] J. R., Soare, T. C. Dinis, A.P. Cunha, L. Almeida, (1997). *Free radical research*, 26(5) (1997) 469.

- [21] J. L. Lamaison, C. Petitjean-Freytet, A. Carnat, *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 48 (1990) 103.
- [22]. I. Grzegorzcyk, A. Matkowski, H. Wysokin´sk, *Food Chemistry* 104, (2007) 536.
- [23]. R. HAMMOUDI, Thèse de doctorat. : Activités biologiques de quelques métabolites secondaires extraits de quelques plantes médicinales du Sahara méridional algérien. (2015).
- [24]. D.Villano, M.S. Fernandez-Pachon, M. L. Moya, A. M. Troncoso, M. C. Garcia-Parrilla, *Talanta* .71 (2007) 230.
- [25] K.P. Svoboda, J.B. Hampson, Plant Biology Departement, SAC Auchincruive, Ayr ,Scotland, UK., KA6 5HW (1999).
- [26] F. Lu, L.Y. *Food Chemistry*.75 (2001) 197.
- [27] R. Sing, P. Marimuthu, C. S. De Heluani, A.N. *Catalan Ceser, J. Agric. Food Chem.*, 54 (1) (2006) 174.
- [28] T. Bektas, D. Dimitra, S. Atalay, S. Munevver, P. Moschos, *Food Chemistry*, 90, (5) (2005)333.
- [29] K. Mustafa,T. Bektas,*Bioressources technology* , 99 (2008).. 4096- 4104.
- [30] P. Vernet, J. L. Guillerm, P. H. Gouyon, *Oecol Plant* (1977).
- [31] A. Rustaiyan, S. Masoudi, A. Monfared, M. Kamalinejad, T. Lajevardi, S. Sedaghat, M. Yari, *Planta medica*, 66 (2) (2000) 197.

**CHAPITRE IV : EXTRAIT METHANOLIQUE DE LA SAUGE
OFFICINALE**

I. INTRODUCTION

Les solutions acides provoquent la corrosion des aciers au carbone [1,2]. Il est bien connu que la corrosion ne s'arrête jamais, mais on peut atténuer sa gravité. Cependant, le contrôle de la corrosion reste un problème important du point de vue application. D'après la littérature, l'utilisation des inhibiteurs présentent une bonne solution, car ils forment une barrière afin de protéger le matériau contre l'attaque de la corrosion [3-5].

Les composés organiques sont couramment utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour réduire l'attaque de corrosion sur l'acier au carbone dans des milieux acides [6-9]. L'efficacité de la protection des inhibiteurs organiques est attribuée principalement à la présence d'un groupe polaire agissant comme un centre actif d'adsorption.

Aujourd'hui, la littérature existante s'oriente vers le développement d'inhibiteurs de corrosion non polluant pour l'environnement [10]. Hazwan Hussin et Jain Kassim [11] ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de *Uncaria gambir* sur la corrosion de l'acier doux dans la solution de HCl 1 M. Okafor et coll. [12] ont étudié l'action inhibitrice des feuilles, des graines et une combinaison de feuilles et extraits de graines de *Phyllanthus amarus* sur la corrosion de l'acier doux dans les solutions HCl et H₂SO₄.

L'effet d'inhibition de la corrosion de l'extrait de *Justicia Gendarussa* sur l'acier doux dans le milieu HCl 1 M a été également étudié [13], les résultats ont montré que cet extrait présente de bonnes propriétés inhibitrices avec un taux de protection de 93% à une concentration de 150 mg/L à 25 ° C. Lebrini et coll. [14] ont étudié l'effet de l'extrait d'alcaloïdes de la plante *Oxandraasbeckii* (OAPE) sur la corrosion de l'acier C38 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M.

L'effet de la structure moléculaire sur la réactivité chimique a un grand intérêt dans plusieurs disciplines de la chimie. La plupart des composés de l'extrait de la plante *Salvia. Officinale*, en particulier des composés phénoliques, contiennent de l'oxygène et des cycles aromatiques. Les structures de certains de ces composés ont été montrées dans le tableau IV.1.

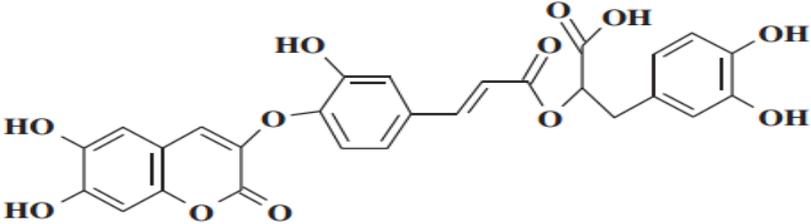
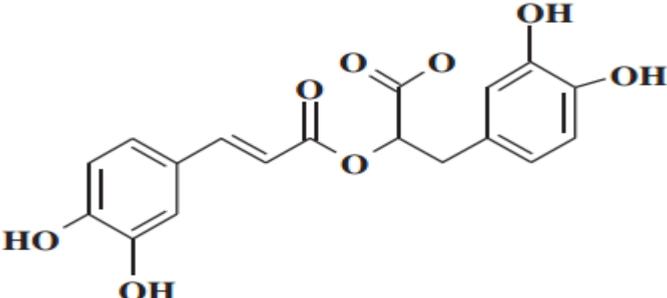
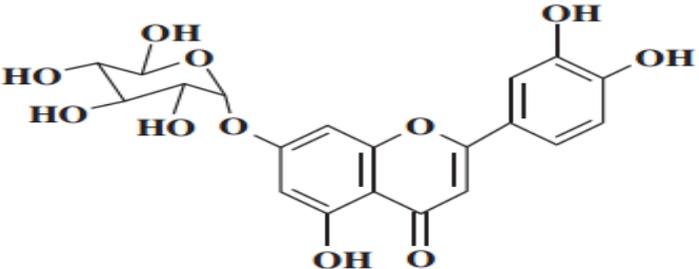
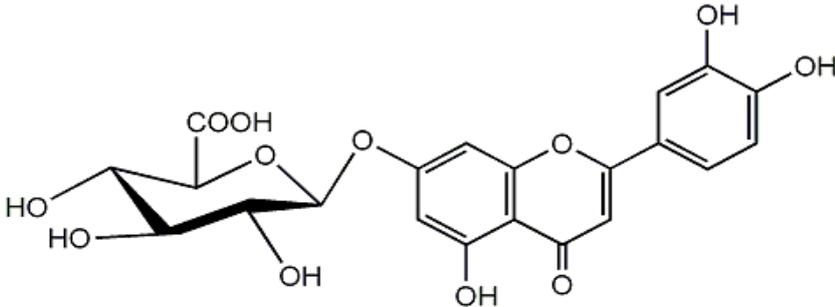
Nous considérons qu'il est nécessaire d'étudier l'effet de l'extrait de *Salvia. Officinale* sur la corrosion des aciers au carbone dans la solution de HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M.

L'étude des paramètres de corrosion a été réalisée par l'utilisation de la méthode de perte de masse, les mesures de polarisation électrochimique et la spectroscopie d'impédance

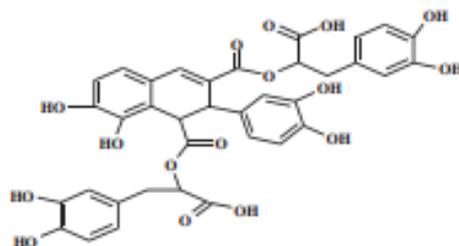
électrochimique. L'effet de la température et le temps d'immersion ont été également étudié et discuté.

A la fin de ce chapitre, nous avons étudié l'analyse de la surface par la caractérisation du film formé sur la surface métallique en présence et en absence de l'inhibiteur par l'observation au microscope électronique à balayage couplé aux analyses EDX.

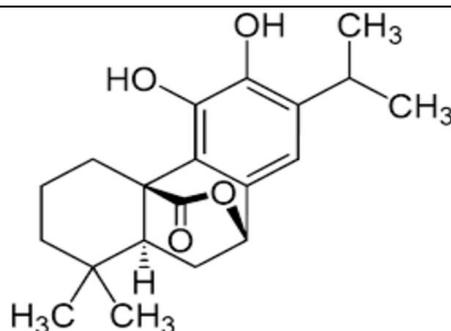
Tableau IV. 1: Structures moléculaires des composés organiques existant dans l'EMSO [15].

Nom	Structure
Sagecomarin	
Rosmarinicacid	
Luteolin 7-glucoside	
Luteolin 7-glucuronide	

Salvianolicacid



Carnosol



II. ETUDE COMPARATIVE

L'étude Comparative par méthode gravimétrique et électrochimique de l'effet inhibiteur des extraits méthanoliques d'une seule substance naturelle « *Salvia Officinale* » sur la corrosion de l'acier au carbone, en milieu acide chlorhydrique 1M et acide sulfurique 0,5M, a fait l'objet de cette partie. Les concentrations des solutions inhibées dans les deux milieux corrosifs varient entre 0,3 et 1,8g/L.

L'addition de l'extrait méthanolique de la sauge *Officinale* dans les solutions acides est parmi les méthodes les plus pratiques et courantes pour ralentir la vitesse de corrosion sans affecté la concentration des milieux corrosifs [16].

La première partie est consacrée à l'étude de l'effet de la concentration de l'extrait méthanolique de la sauge officinale par les méthodes gravimétriques et électrochimiques (PDP, SIE).

La deuxième partie concernel'étude de l'effet des paramètres opératoires en absence et en présence de la concentration optimum de l'inhibiteur testé dans les deux milieux corrosifs étudier, à savoir, l'effet du temps d'immersion et l'effet de la température.

La troisième partie consiste à déterminer le type d'adsorption par la détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption.

La quatrième partie consiste à présenter les résultats d'analyses de surfaces (MEB et EDX) afin d'identifier les produits de corrosion et visualiser la topographie de la surface de l'acier.

II.1. Etude gravimétrique

Les mesures de perte de masse 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 simple et de ne pas nécessiter un appareillage important.

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de l'addition de différentes concentrations des composés inhibiteurs sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide H₂SO₄ (0,5M) et HCl (1M) par gravimétrie à 30°C après 4h d'immersion. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV-2.

Tableau IV. 2: Paramètres gravimétriques de l'extrait méthanolique de la Sauge Officinale à différentes concentrations en milieux acides H₂SO₄ (0,5M) et HCl (1M) à 30°C.

Le milieu corrosif	Conc. (g/L)	W _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	IE _w (%)
HCl 1M	Blanc	4,3301	—
	0,3	1,2311	71,57
	0,6	1,0653	75,39
	1,2	0,7659	82,31
	1,8	0,5103	88,21
H ₂ SO ₄ 0,5M	Blanc	7,230	—
	0,3	5,023	30,52
	0,6	3,123	56,80
	1,2	2,423	66,48
	1,8	1,967	72,79

L'efficacité inhibitrice (IE_w%) est déterminée par l'expression suivante :

$$IE_w \% = \left(1 - \frac{W_{corr}}{W_{corr}^o}\right) \times 100$$

W_{corr}^o et W_{corr} représentent, respectivement, les vitesses de corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les résultats du tableau IV.2 montrent que la vitesse de corrosion de l'acier dans les milieux agressifs diminue avec l'augmentation de la concentration en EMSO. Ceci, induit à un accroissement de l'efficacité inhibitrice. La figure IV.1 représente l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M et H₂SO₄0,5M et l'efficacité inhibitrice correspondante en fonction des différentes concentrations de l'inhibiteur étudiée.

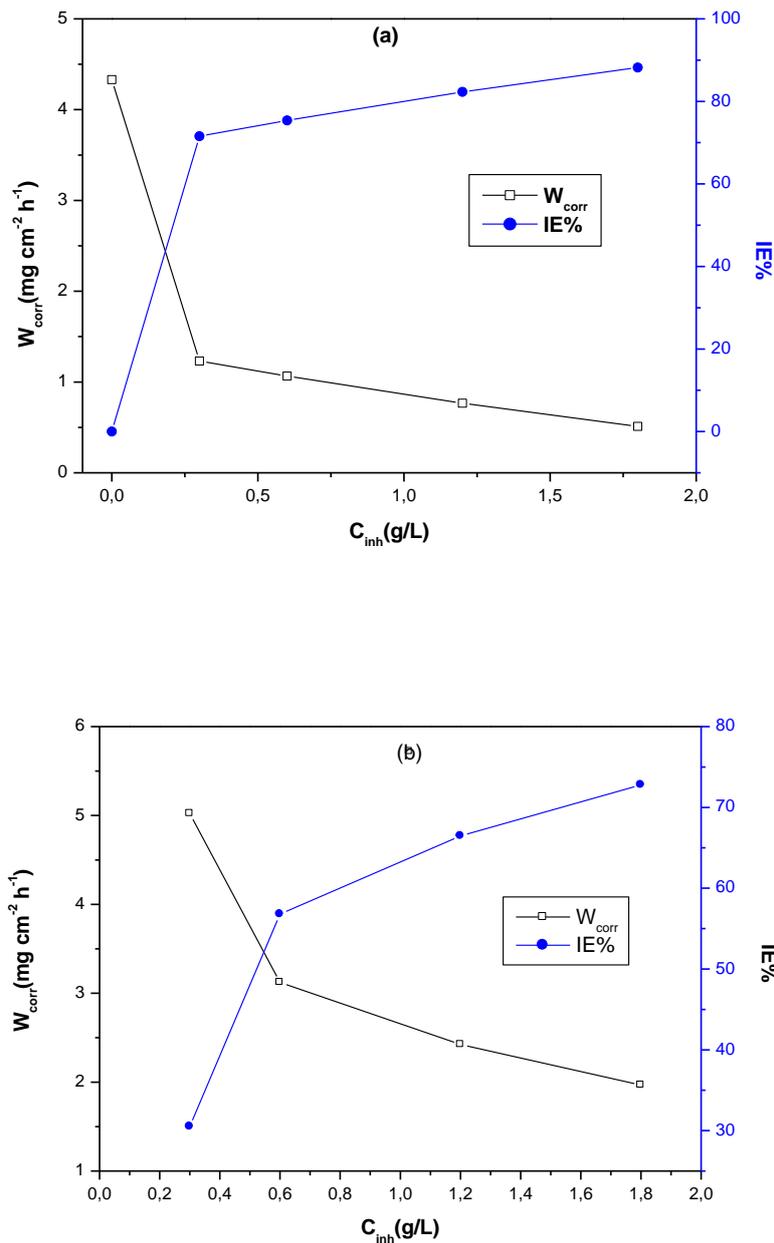


Figure IV. 1: Variation de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction de différentes concentrations de l'extrait méthanolique de la Sofficinale à 30°C dans 1M HCl (a) et 0,5M H₂SO₄(b).

Ces résultats nous permettent de conclure que :

- Le taux d'inhibition s'accroît avec la concentration en inhibiteur est atteint une valeur maximale à 1,8g/L, dans les deux milieux testés.
- Les composés de l'EMSO s'avèrent plus efficace dans le milieu chlorhydrique (84,75% à 1,8g/L) que dans le milieu sulfurique (72,79% à 1,8g/L). Cette différence est généralement attribuée à la forte tendance d'adsorption des ions chlorures (Cl^-) comparé aux ions sulfates (SO_4^{2-}) [17,18].

II.2. Etude électrochimique

La méthode gravimétrique reste toujours insuffisante, pour déterminer le processus interfacial métal-solution. De ce fait, nous avons utilisé les méthodes électrochimiques afin d'expliquer les mécanismes réactionnels de corrosion. L'avantage de cette technique (courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique) est de déterminer à la fois les vitesses de corrosion de réaction et les valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film...), pour apporter une meilleure connaissance des phénomènes qui peuvent se produire pendant les processus de corrosion et d'inhibition.

II.2.1. Etude électrochimique stationnaire :

Les mesures potentiodynamiques de polarisation ont été utilisées pour étudier le mécanisme et la cinétique des réactions anodiques et cathodiques. Les figures IV-2 et IV-3 illustrent les courbes de polarisation de l'acier au carbone en milieu HCl (1M) et H_2SO_4 (0,5M) en absence et en présence des composés de l'EMSO à des concentrations allant de 0,3g/L à 1,8g/L. Le tracé de ces courbes est effectué à 30°C en mode potentiocinétique avec une vitesse de balayage de 1mV/s après l'électrode de travail est maintenue à son potentiel libre de corrosion pendant une demi-heure pour HCl (1M) et une heure pour H_2SO_4 (0,5M). Le tracé des courbes de polarisation, cathodiques et anodiques, a été réalisé dans un intervalle de potentielle variant entre -800 et -100 mV/ECS.

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation comprennent le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), les pentes cathodiques et anodiques de Tafel (β_c , β_a) à différentes concentrations en inhibiteur dans les milieux corrosifs testés sont énumérées dans le tableau IV.3. La densité de courant de corrosion a été déterminée par extrapolation de la branche cathodique au potentiel de corrosion. L'efficacité inhibitrice ($IE_{\text{Tafel}}\%$) a été calculée par l'équation suivante [19]:

$$IE_{Tafel} \% = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100$$

où i_{corr} est la valeur de la densité du courant de corrosion en présence de l'inhibiteur et i_{corr}^0 est la valeur de la densité du courant de corrosion en l'absence de l'inhibiteur.

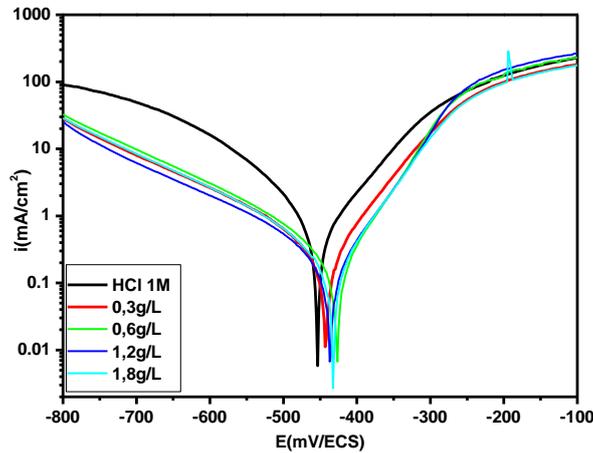


Figure IV. 2: Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition des différentes concentrations de l'EMSO.

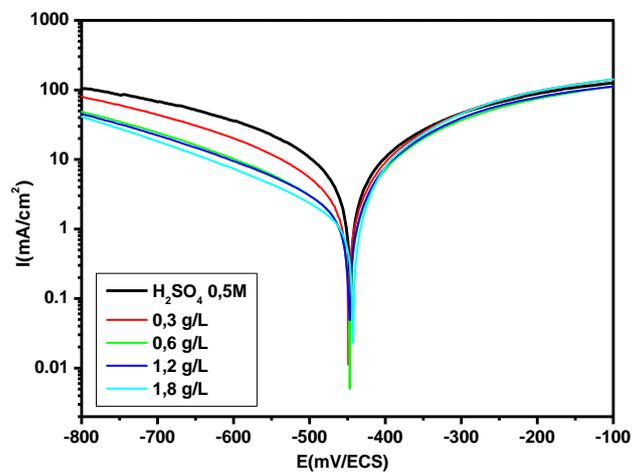


Figure IV. 3: Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 0,5M sans et avec addition des différentes concentrations de l'EMSO.

L'analyse des courbes de polarisation, nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- L'ajout de l'EMSO aux milieux corrosifs testés (HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M) s'accompagne d'une diminution des densités de courant de corrosion. Cette diminution s'accroît avec

l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ceci peut être expliqué par l'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier au carbone, et par la baisse de la rugosité de la surface.

- Les branches cathodiques présentent un large domaine de linéarité, indiquant que la loi de Tafel est bien vérifiée. La réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier au carbone se fait selon un mécanisme d'activation pure, signifiant que l'addition de l'EMSO ne modifie pas le mécanisme de ce processus pour les deux milieux étudiés [20-22].
- Dans le domaine anodique, l'effet des composés de l'EMSO dans le milieu 0,5 H₂SO₄ peut être expliquée par la formation des deux portions linéaires pour les concentrations 0,3 et 1,8g/L. Dans un grand domaine des faibles potentiels de polarisation (le domaine de potentiel de la première portion varie entre -447 et -345 mV/ECS), l'action de l'inhibiteur dans l'acide sulfurique sur l'acier au carbone se traduit par une faible diminution des courants de corrosion anodique. Par contre, dans la deuxième région des potentiels de polarisation élevés (potentiels supérieures à -345 mV/ECS), l'EMSO perd son effet inhibiteur car les courants partiels anodiques augmentent légèrement par rapport au blanc. Ceci peut être expliqué par la désorption des composés de l'extrait méthanolique de la sauge Officinale adsorbés sur la surface de l'électrode [23,24]. Les mêmes résultats ont été constatés dans le milieu HCl (1M) pour les concentrations 0,6 et 1,2g/L.
- L'ajout des différentes concentrations en inhibiteur, dans les deux milieux testés, engendre un léger déplacement du potentiel de corrosion. Ce dernier, ne dépasse pas 85mV. Ce qui signifie que l'EMSO est de type mixte [25].

Les résultats du tableau IV.2 nous permettent de constater, dans les deux milieux étudiés, un décroissement de la densité de courant de corrosion au fur et à mesure que la concentration de l'extrait testé augmente. Ce qui suggère, qu'en présence d'EMSO, la vitesse de réaction électrochimique est retardée en raison de la présence d'un film protecteur sur la surface de l'acier au carbone, formant ainsi une barrière entre le métal et la solution corrosive. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale à 1,8g/L de l'EMSO. Les valeurs d'efficacité correspondantes sont de 86,40% et 68,22% respectivement dans HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M. L'augmentation de cette efficacité est probablement due à l'augmentation de la couverture superficielle des composés de l'EMSO sur la surface d'acier au carbone. Les valeurs de la pente cathodique de Tafel (β_c) varient légèrement avec l'addition de l'EMSO dans l'acide sulfurique et chlorhydrique, ce qui suggère que l'action inhibitrice se produit par un simple blocage des sites cathodiques disponibles sur la surface métallique, conduisant ainsi à un abaissement de la vitesse de dissolution du métal (Tableau VI.2).

Les valeurs des pentes anodiques de Tafel (β_a) changent également avec l'addition de l'inhibiteur dans les deux milieux testés, suggérant que cet inhibiteur a été adsorbé sur la surface métallique sans affecter le mécanisme de réaction anodique [26].

En effet, l'ajout de l'EMSO dans l'acide sulfurique et chlorhydrique engendre une amélioration de l'efficacité d'inhibition. Les courbes de polarisation confirment la nature de l'inhibiteur étudié dans les milieux testés. Les valeurs d'efficacité d'inhibition, calculées à partir des résultats de la méthode de PDP, sont en bon accord avec celles obtenues à partir des données de gravimétrie (tableau IV.3).

Tableau IV. 3: Les Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations de l'EMSO à 303 K.

Inhibiteur	Concentration (g/L)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	IE _{Tafel} (%)
HCl (1M)	Blanc	-453	890	99	114	-
	0,3	-442	187	69	112	78,98
	0,6	-426	138	60	100	84,49
	1,2	-434	126	64	111	85,84
	1,8	-432	121	62	94	86,40
H ₂ SO ₄ (0,5M)	Blanc	-445	4632	152	119	-
	0,3	-449	3251	115	181	29,81
	0,6	-449	2159	100	226	53,38
	1,2	-447	1802	80	204	61,09
	1,8	-443	1472	72	224	68,22

II.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Plusieurs chercheurs [27] se sont intéressés à l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimiques. Ils ont trouvé que cette technique permet la

détermination du mode d'action des inhibiteurs, l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé, ainsi que le suivi de leur évolution en fonction de nombreux paramètres tel que la résistance de transfert de charge (R_{tc}), la capacité de double couche (C_{dc}) et le taux d'inhibition $\eta_{EIS}\%$.

L'étude de l'action inhibitrice de l'EMSO sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide sulfurique et chlorhydrique par spectroscopie d'impédance électrochimique est réalisée à 303K après un temps d'immersion de 30min dans HCl (1M) et 60min dans H₂SO₄ (0,5M) avec une fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz.

La figure IV-4 montre le diagramme de Nyquist obtenu après immersion de l'acier au carbone dans l'acide sulfurique sans et avec addition de l'EMSO. Ces diagrammes sont caractérisés par la présence d'une boucle capacitive à haute fréquence (HF) suivie d'une boucle inductive bien définie dans les régions à basse fréquence (BF). La boucle capacitive suggère que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge [28, 29]. La boucle inductive est probablement due au processus de relaxation obtenu par des espèces d'adsorption comme SO_{4ads}^{2-} et H_{ads}^+ sur la surface de l'électrode.

En outre, dans l'acide chlorhydrique, les diagrammes de Nyquist illustrés dans la figure VI-5 ne présentent qu'une seule demi boucle capacitive non parfaite. Ceci peut être expliqué par un phénomène appelé effet de dispersion, qui résulte habituellement de la rugosité et l'inhomogénéité de la surface d'acier au carbone [29, 30].

Nous remarquons dans les deux milieux corrosifs testés que le diamètre de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ces résultats confirment les résultats des mesures de polarisation.

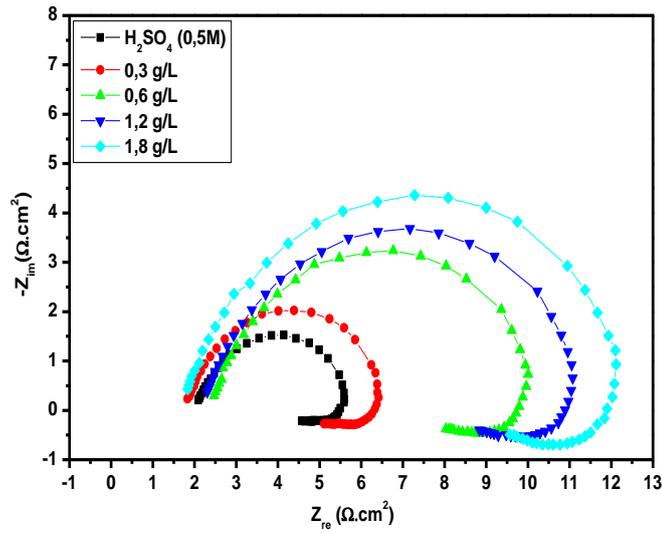


Figure IV. 4:Diagrammes de Nyquist de l'acier carbone en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur dans une solution 0,5M H₂SO₄ après 60 min d'immersion à 303 K.

120

Figure IV. 5:Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur dans 1M HCl après 30 min d'immersion à 303 K.

Les circuits électriques équivalents utilisés pour la modélisation de l'interface acier au carbone/solution sont illustrés dans la figure IV-6.

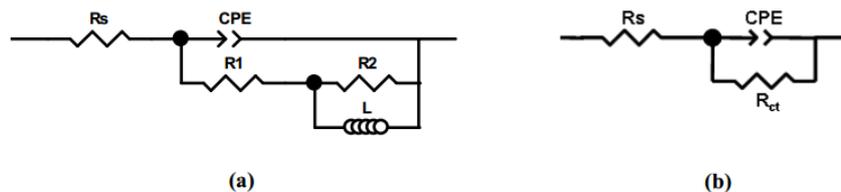


Figure IV. 6: Modèles des circuits équivalents pour l'interface acier au carbone / (b) HCl 1M et HCl 1M + 1,8g/L de l'EMSO, (a) H₂SO₄ 0,5M et H₂SO₄ 0,5M+1,8g/L de l'EMSO.

Où R_s est la résistance de la solution, R_1 est la résistance de transfert de charge, L est l'élément inductif, R_2 est la résistance d'inductance et CPE est l'élément de phase constant. Dans la solution de HCl 1 M, R_p représente la résistance de transfert de charge (R_{tc}). Cependant, dans la solution de H₂SO₄ 0,5M, R_p est la somme de la résistance de transfert de charge (R_1), et de la résistance de l'induction R_2 . Les courbes expérimentales et les courbes ajustées sont présentées sur la Figure IV-7.

Figure IV. 7: Représentation de Nyquist (a), de Bode (b) et d'angle de phase (c) à l'interface métal/solution en absence et en présence des différentes concentrations de l'EMSO dans 0,5 M H₂SO₄ à 303 K.

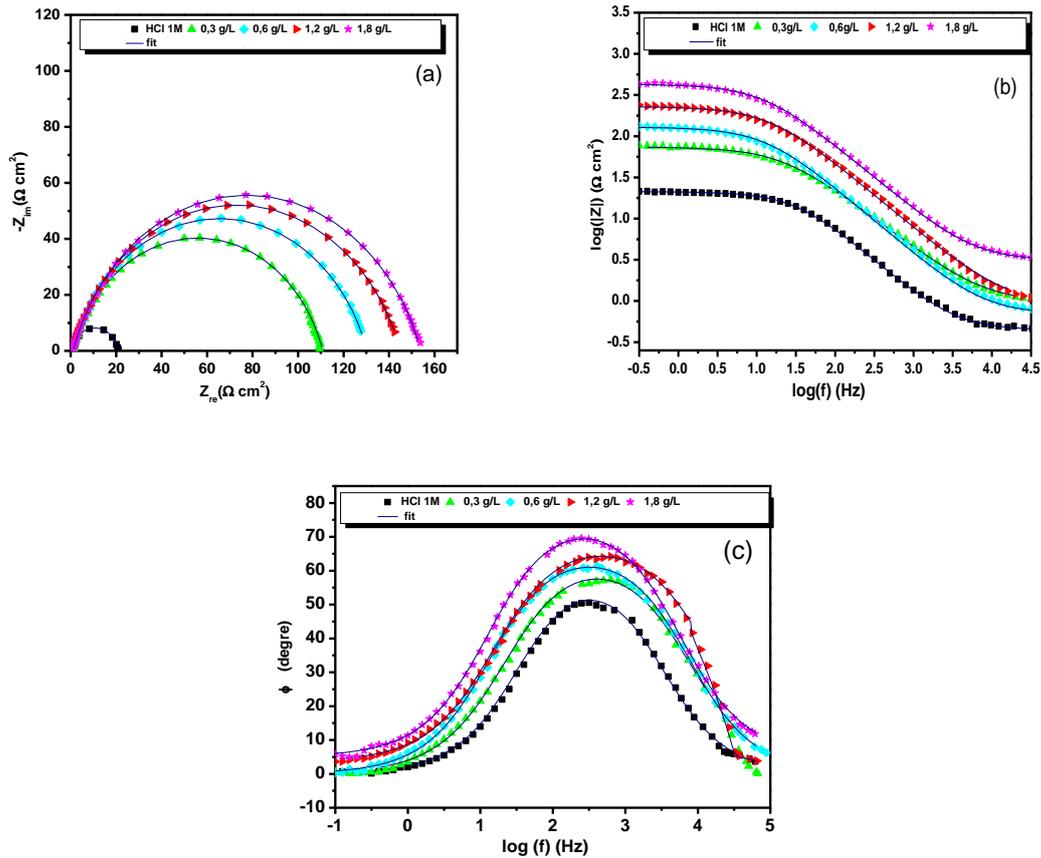


Figure IV. 8: Représentation de Nyquist (a), de Bode (b) et d'angle de phase (c) à l'interface métal/solution en absence et en présence de différentes concentrations de l'EMSO dans 1 M HCl à 303 K.

La double couche se comporte généralement comme un élément de constante de phase (CPE) plutôt qu'un condensateur pur. L'impédance de cet élément dépend de la fréquence. Elle peut être calculée en utilisant l'équation suivante [31] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(i\omega)^n}$$

Dans cette équation, A représente l'amplitude du CPE (en $\Omega^{-1}s^n \text{ cm}^2$), i représente le nombre imaginaire, ω est la fréquence angulaire de modulation de l'onde sinusoïdale (en rad / s) et n est lié au déphasage, les valeurs de n varient entre 0 et 1. Les valeurs de la capacité double couche C_{dl} peuvent être calculées en utilisant l'équation :

$$C_{dc} = \sqrt[n]{A(R_P)^{1-n}}$$

$E_w(\%)$ a été calculé en utilisant l'équation suivante:

$$E_w\% = 100 \times \frac{R_p - R_p^\circ}{R_p}$$

Les parcelles de Bode (Figures IV-7 et IV-8) montrent la présence d'une seule constante de temps liée à la formation de double couche électrique, à l'interface surface-solution [32]. Ceci est confirmé par la présence d'un seul pic de phase proche de 90° dans les diagrammes d'angle de phase.

Les valeurs de différents paramètres ont été déterminées en utilisant le logiciel Ec-LAB, et sont regroupés dans le tableau IV.4.

Tableau IV. 4: Les paramètres électrochimiques issus des diagrammes d'impédance après 30min d'immersion de l'acier au carbone dans HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M en absence et en présence de différentes concentrations de l'EMSO à 303 K.

Milieu	Conc. (g/L)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_L ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	$10^4 A$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^2$)	N	C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$10^{-3}L$ (H cm^2)	τ_d (ms)	η_{EIS} %	θ
HCl 1M	Blanc	0,57	20	-	20	2,45	0,850	96,72	-	1,962	-	-
	0,3	0,95	107	-	107	1,76	0,784	59,56	-	6,414	81,30	0,8130
	0,6	0,75	129	-	129	1,52	0,778	49,73	-	6,450	84,49	0,8449
	1,2	0,46	148	-	148	1,48	0,759	44,12	-	6,543	86,48	0,8648
	1,8	1,04	155	-	155	1,30	0,766	39,73	-	6,158	87,09	0,8709
H ₂ SO ₄ 0,5M	Blanc	1.69	3,12	0,78	3,90	0,99	0,858	27.39	0,074	106,89	--	
	0,3	1,81	3,94	1,06	5,49	0,72	0,859	20,19	1,095	110,86	28,92	0,2892
	0,6	2,43	6,94	1,56	8,50	0,61	0,860	18.16	2,069	154,40	54,11	0,5411
	1,2	2,24	7,44	1,90	9,34	0,54	0,868	17,27	4,576	161,36	58,23	0,5823
	1,8	1.90	7.90	3,10	11.01	0,41	0,889	15,76	8,223	173.47	64,55	0,6455

L'analyse des résultats du tableau IV-4 montre clairement que la résistance de polarisation R_p augmente avec l'accroissement de la concentration de l'EMSO, ce qui induit à l'obtention d'une puissance importante d'inhibition. Cet effet est lié à une diminution simultanée de la capacité de la double couche (C_{dc}), souvent observée lors de l'adsorption des composés organiques sur la surface de l'électrodes[33]. En effet Un grand R_p est associé à un système de corrosion plus lent, aussi, une bonne protection fournie par un inhibiteur est associée à une diminution de C_{dc} , qui résulte d'une diminution de la constante diélectrique locale et / ou

d'une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, présentée dans le modèle d'Helmutz[34]:

$$C_{dc} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S$$

où e est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ϵ_0 est la permittivité du milieu et ϵ est la constante diélectrique.

Ainsi, La diminution des valeurs de C_{dc} a été provoquée par le remplacement progressif des molécules agressives par l'adsorption des molécules organiques sur la surface du métal, ce qui diminue ainsi sa dissolution [35]. Ceci est en bon accord avec la variation du déphasage (n), car l'augmentation de la valeur n après addition de l'EMSO dans la solution de H_2SO_4 0,5M peut être expliquée par la diminution de l'hétérogénéité de surface, due à l'adsorption de l'inhibiteur sur les sites actifs de l'acier au carbone [36].

L'ajout de l'EMSO dans l'acide chlorhydrique 1M minimise les valeurs du coefficient d'hétérogénéité (n) par rapport à la solution non inhibée. Ce qui suggère que la surface de l'acier est relativement plus hétérogène suite à une adsorption non uniforme des molécules inhibitrices sur la surface de l'électrode de travail [37].

Les valeurs du temps de relaxation (τ) augmentent avec la concentration de l'EMSO dans les deux milieux corrosifs testés et le temps d'adsorption devient donc beaucoup plus élevé, ce qui signifie que le processus d'adsorption est lent [38]. Les résultats montrent qu'il existe un accord entre la quantité de charge (c'est-à-dire la capacité) qui peut être stockée et la rapidité de décharge dans l'interface [39]. Le paramètre de l'induction (L) apparaît dans la région des basses fréquences en présence de l'acide sulfurique et augmente avec l'accroissement de la concentration en EMSO.

III. EFFET DE TEMPS D'IMMERSION

D'après les résultats traités précédemment, nous avons constaté que le pouvoir protecteur de l'EMSO n'est pas le même dans les deux milieux testés (HCl 1M et H_2SO_4 0,5M). Pour ce fait, nous avons étudié l'effet du temps d'immersion afin d'étudier la stabilité de cet inhibiteur (EMSO). Les mesures d'impédances électrochimiques ont été réalisées en l'absence et en présence de l'inhibiteur testé, après différents temps d'immersion (30min, 2h, 4h, 6h, 12h, 24h), à une température ambiante. Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sont présentés dans les figures IV-9 et IV-10 en coordonnées de Nyquist.

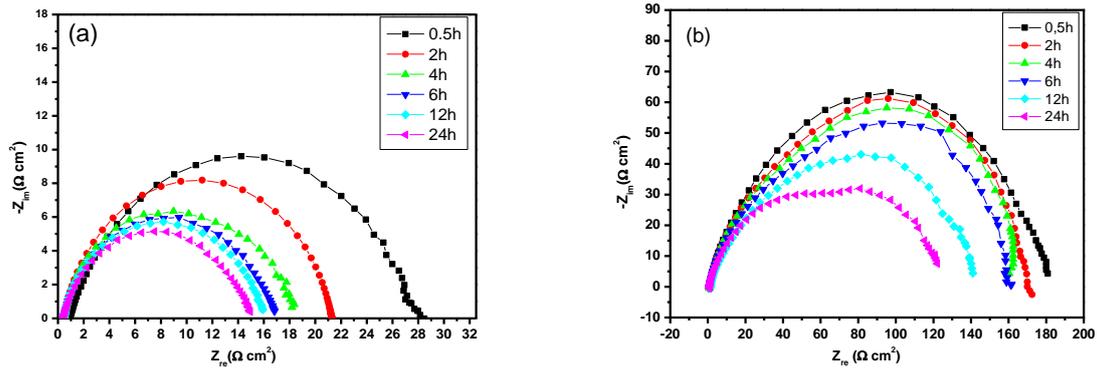


Figure IV. 9: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans une solution HCl 1M (a) et HCl1M +1,8g/L de l'EMSO (b) en fonction du temps d'immersion.

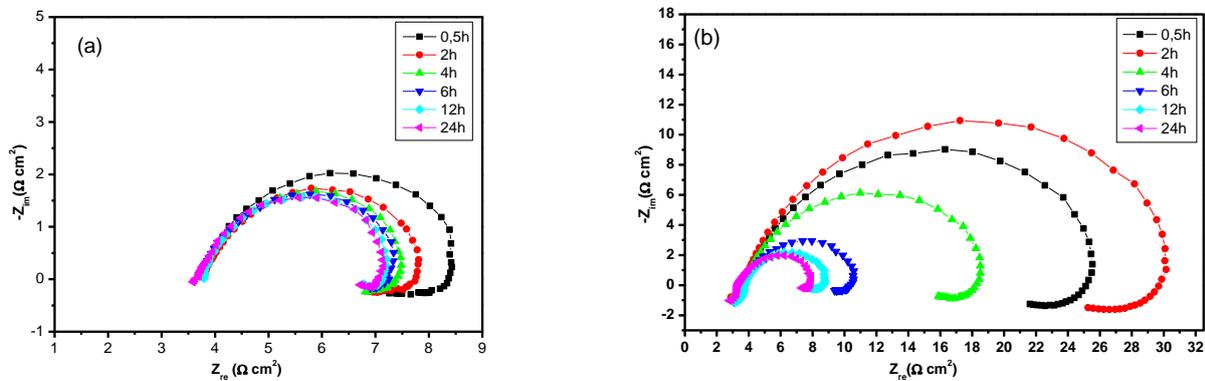


Figure IV. 10: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans une solution 0,5M H₂SO₄(a) et 0,5M H₂SO₄+ 1,8g/L (b) de l'EMSO en fonction du temps d'immersion.

Dans la figure IV-9.a, les diagrammes de Nyquist obtenus pendant les différents temps présentent une seule boucle capacitive déformée et une constante de temps, ce qui indique que la corrosion de l'acier en l'absence de l'inhibiteur est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge.

En outre les diamètres des demi-boucles décroît avec l'augmentation du temps d'immersion. L'ajout de la concentration optimum de l'EMSO à la solution agressive (HCl1M) conduit à un changement de l'allure des diagrammes d'impédance. Nous avons l'apparition de deux boucles, la première dans la zone des hautes fréquences qui peut être attribuée à la présence du film, la seconde dans les basses fréquences attribuées à la résistance de transfert de charge.

L'analyse des diagrammes *de Nyquist* dans l'acide sulfurique seule (figure IV-10.a) et en présence de la concentration 1,8g/L de l'EMSO (figure IV-10.b) montre que, quel que soit le temps d'immersion, les diagrammes de Nyquist sont caractérisés par la présence d'une demi boucle capacitive non parfaite à haute fréquence due à la forte hétérogénéité de la surface d'acier au carbone, ainsi que l'apparition d'une boucle inductive à basse fréquence. Les diamètres de ces demi-boucles décroît légèrement avec l'augmentation du temps d'immersion dans la solution non inhibée. Ceci suggère que la vitesse de la dissolution de l'acier au carbone augmente lentement avec l'accroissement du temps d'immersion. En outre le diamètre des demi boucles capacitives augmente en présence de l'inhibiteur, mais après 2h d'immersion, il commence à diminuer, ce qui peut être expliqué par la désorption des composés de l'extrait adsorbé sur l'acier. Les éléments décrivant l'effet inductif (R_L et L) sont observés quel que soit le temps d'immersion. Dans la littérature [40], ceci peut être du à la relaxation des espèces intermédiaires adsorbées sur la surface du métal.

Les données expérimentales ont été simulées par le logiciel Ec-lab, et trois circuits électriques équivalents correspondant à l'interface métal / solution ont été proposés sur la figure IV-11. Les résultats des paramètres expérimentaux tirés des courbes de Nyquist sont donnés dans les tableaux IV.5 et IV.6.

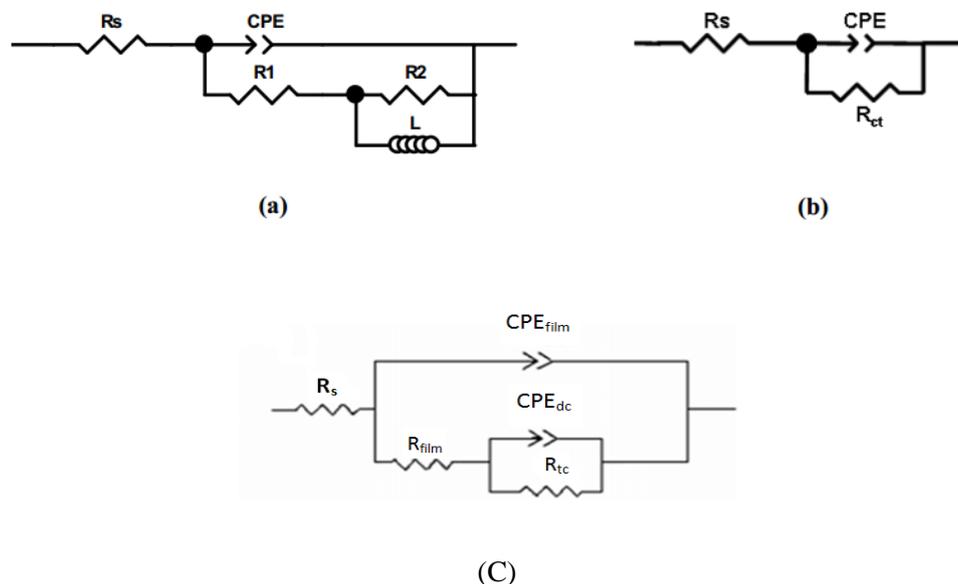


Figure IV. 11: Modèles des circuits équivalents à l'interface acier / (a) H_2SO_4 0,5M et H_2SO_4 0,5M + 1,8g/L de l'EMSO ; (b) HCl 1M ; (c) HCl 1M + 1,8g/L de l'EMSO

La structure de l'interface métal / solution a été modifiée par la présence de l'inhibiteur testé dans la solution HCl 1M. La R_{tc} correspond à l'interface métal / solution, R_p correspond à la somme de R_{tc} et R_f (résistance du film). Dans l'acide sulfurique R_p est la somme de R_L et R_{tc} .

Tableau IV. 5: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M seule et par addition de 1,8 g/L d'EMSO.

	Temps (h)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ad} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$10^4 Q_{ad}$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$)	n_{ad}	C_{ad} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$10^4 Q_{tc}$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-n}$)	n_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	E_{Rt} (%)
HCl 1M	0,5	0,83	-	-	-	-	27,37	2,381	0,859	104,81	27,37	-
	2	0,44					20,85	5,168	0,748	112,50	20,85	
	4	0,44	-	-	-	-	16,15	3,263	0,841	121,30	16,15	-
	6	0,44	-	-	-	-	15,41	3,562	0,839	131,29	15,41	-
	12	0,44					15,29	4,337	0,820	145,18	15,29	
	24	0,45					13,03	5,472	0,818	182,84	13,03	
HCl 1M + 1,8g/L EMSO	0,5	0,98	77,92	0,847	0,849	27,45	100,6	1,586	0,767	45,22	178,52	84,66
	2	1,02	77,24	0,849	0,847	29,74	93,71	1,623	0,863	83,88	170,95	87,80
	4	1,06	74,52	0,835	0,849	34,55	93,93	2,349	0,851	120,47	168,45	90,41
	6	0,99	69,28	1,026	0,835	38,63	94,5	3,617	0,809	163,76	163,78	90,59
	12	1,42	38,75	0,817	0,889	39,69	104,4	3,275	0,8907	216,42	143,15	89,31
	24	1,08	0,09	0,695	0,776	50,95	141,5	3,696	0,8973	263,67	141,59	84,66

Tableau IV. 6: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone dans H_2SO_4 0,5M seule et par addition de 1,8 g/L d'EMSO.

	Temps (h)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$10^4 \cdot Q$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	C_{dc} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	N	$10^{-3} L$ (H cm^2)	IE %
H_2SO_4 0,5M	0,5	3,74	4,36	0,87	5,23	1,015	24,26	0,840	0,055	-
	2	3,47	3,38	0,99	4,38	2,317	42,38	0,802	0,042	-
	4	2,89	3,29	0,80	4,10	4,147	71,27	0,783	0,023	-
	6	3,55	3,16	0,74	3,90	5,875	88,33	0,762	0,014	-

	12	3,02	3,31	0,19	3,50	8,169	101,92	0,737	0,003	-
	24	3,24	2,79	0,58	3,37	1,015	135,58	0,840	0,002	-
H₂SO₄ 0,5M+1,8g/L	0,5	3,60	18,61	4,61	23,22	1,015	23,33	0,840	0,667	77,47
	2	3,68	22,27	5,29	27,56	2,317	20,65	0,802	0,939	84,11
	4	3,66	13,51	2,81	16,32	4,147	73,08	0,783	0,150	74,87
	6	3,60	5,98	1,51	7,50	5,875	85,43	0,762	0,127	47,88
	12	3,75	4,37	1,00	5,38	8,169	96,66	0,737	0,085	34,93
	24	3,34	4,07	0,95	5,03	8,555	109,68	0,760	0,069	32,86

L'analyse des tableaux IV -5 et IV-6 permet de faire les constatations suivantes :

- Dans la solution d'acide sulfurique inhibée, la résistance de polarisation augmente avec le temps d'immersion, mais commence à diminuer après 2h. par contre dans la solution agressive, les valeurs du même paramètre diminuent faiblement durant toute la période d'essai.
- Dans les deux solutions d'acide chlorhydrique seule et inhibée, la résistance de polarisation diminue avec l'accroissement du temps d'immersion.
- L'accroissement du temps d'immersion s'accompagne aussi d'une augmentation de la capacité de la double couche C_{dc} sans et avec inhibiteur dans 1MHCl et dans H₂SO₄ 0,5M seul. Mais, après 2 heures d'immersion, une augmentation des valeurs de C_{dc} est observée, ce qui peut être expliqué par la désorption de l'EMSO de la surface du métal favorisant ainsi sa corrosion.
- Une diminution des valeurs des éléments inductifs (R_L et L) a été aussi observée en absence et en présence de l'acide sulfurique après 2 heures d'immersion. Ceci peut être attribuée à la diminution de l'épaisseur de la couche protectrice formée à la surface de l'acier. Cependant, la relaxation des intermédiaires d'adsorption couvrant la surface n'est plus observée comme avant 2 heures d'immersion.
- Pour la solution inhibée (1M HCl +1,8g/L), les valeurs de la résistance de film (R_f), la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la résistance de la polarisation (R_p) diminuent avec l'augmentation du temps d'immersion, par contre les valeurs de C_{film} et C_{dc} augmentent. Ceci peut être due à une augmentation de la porosité de la surface métallique. En effet les variations de capacité sont attribuées à une variation du taux de recouvrement.

Ces valeurs sont aussi liées à l'épaisseur des films avec une précision assez faible car l'adsorption des molécules modifie les propriétés électriques des couches d'oxydes.

- L'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation du temps d'immersion. Ce qui confirme que le temps d'immersion influence positivement sur le taux de protection.

IV. EFFET DE LA TEMPERATURE

La température est un facteur qui peut contribuer à la modification du comportement d'un matériau dans un milieu corrosif [41]. Elle peut influencer sur les interactions entre le métal et l'inhibiteur dans un milieu donné.

A ce jour les recherches sont focalisées sur l'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs organiques, notamment en milieu acide ; lors des décapages et détartrages à haute température, afin d'enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques. Les inhibiteurs ont pour rôle de protéger ces dernières faces aux attaques acides [42, 43]

Y.ElAoufir et coll.[44] a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés pour la protection de l'acier au carbone dans le milieu HCl 1 M. S.Alaouiidrissi et coll. [45] a étudié l'effet de ce paramètre sur la protection de l'acier au carbone par EMSO dans l'acide chlorhydrique 1M et pour des températures comprises entre 303 et 333 K. Un grand nombre d'études [46-48], se sont orientés vers l'effet de la température sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide, très souvent dans des solutions HCl et H₂SO₄. Ces études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température.

En effet, l'augmentation de la température, induit l'apparition de certains changements chimiques de la molécule de l'inhibiteur, en provoquant une augmentation des densités électroniques des centres d'adsorption de la molécule, ainsi que la variation dans l'efficacité inhibitrice.

Pour évaluer l'effet de ce paramètre sur le pouvoir inhibiteur des composés organiques de l'extrait étudié (EMSO), nous avons effectué une étude à différentes températures (de 303 à 333K) à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiostatique.

IV.1. Etude de l'effet de la température mesuré par spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les figures IV-12(a et b), IV-13 (a et b) présentent, les diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures pour une concentration de 1,8g/L dans une solution HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M avec et sans extrait de la sauge officinale.

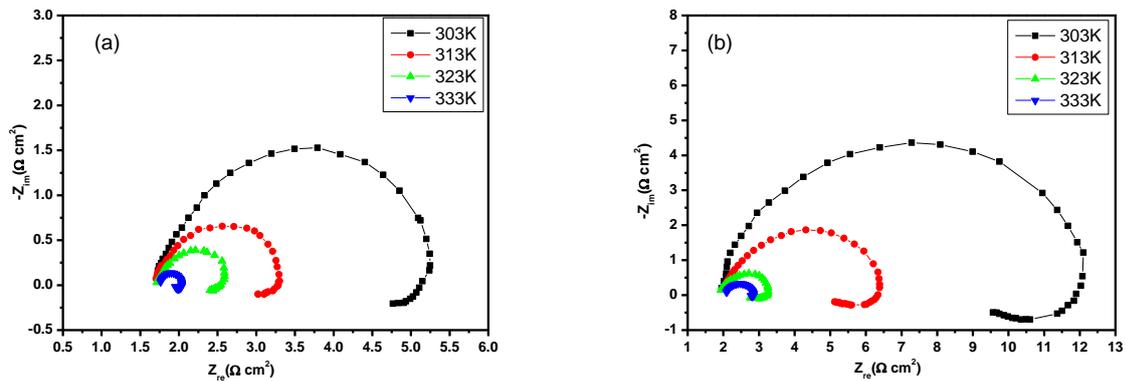


Figure IV. 12:Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 0,5M (a) et H₂SO₄ 0,5M +1.8g/L(b).

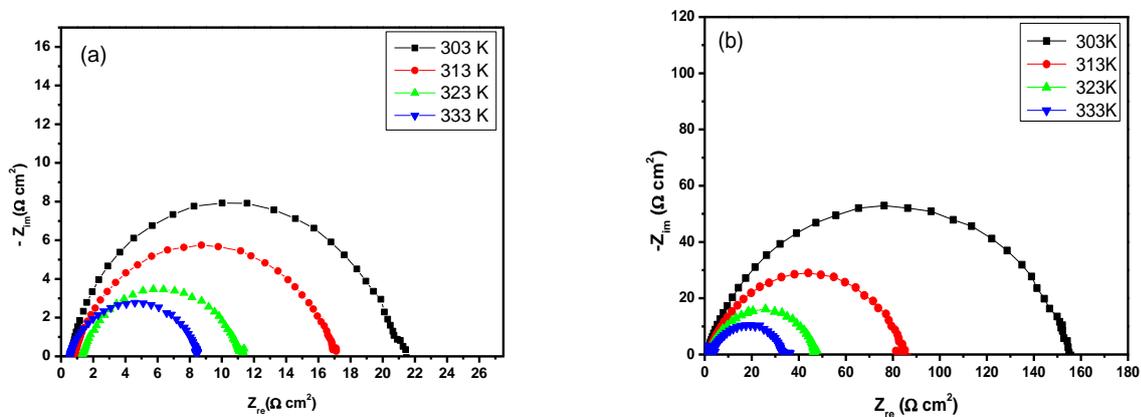


Figure IV. 13:Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures de l'acier au carbone dans HCl 1M (a) et HCl 1M +1,8g/L (b).

La figure IV-12b montre des spectres d'impédance en présence de la concentration optimum de l'extrait testé dans l'acide sulfurique. Nous remarquons que ces spectres ont la même allure. Ils sont constitués d'une boucle capacitive aplatie à haute fréquences et d'une boucle inductive à basses fréquences à différentes températures. Ce même comportement est

observé pour les diagrammes de la solution non inhibé (figure IV-12a). La boucle inductive peut être attribuée aux processus de relaxation d'espèces adsorbées à l'interface.

Les diagrammes d'impédance dans la solution HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur sont identiques (figures IV-13a et b). Ils sont constitués d'une seule demi-boucle capacitive non parfaite pour les différentes températures testées. Nous constatons aussi, dans les deux milieux testés, que la taille des diamètres diminue avec l'augmentation de la température en absence et en présence de l'inhibiteur. Toutefois, les diamètres des boucles obtenues avec inhibiteur restent plus élevés que celles obtenues en solution acide seule.

Afin d'obtenir des données numériques exploitables, il est nécessaire de traiter les diagrammes d'impédance en utilisant un circuit électrique équivalent qui modélise l'interface électrode/électrolyte et en ajustant mathématiquement les paramètres par rapport aux points expérimentaux. Les figures IV-14 (a et b) présentent les CEE pour les deux milieux étudiés.

Le circuit électrique équivalent décrivant l'ensemble des diagrammes obtenus dans l'acide chlorhydrique HCl 1M est représenté sur la figure IV-14a. Ce circuit est un modèle simple, constitué de la résistance de solution R_s , de la résistance de transfert de charge R_{tc} et de la constante de phase élémentaire CPE. Alors que celui obtenu dans l'acide sulfurique est représenté dans la figure IV-14b. Il est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément à phase constante (CPE) utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, parallèle à une résistance de transfert de charge (R_{tc}) qui est en série aux éléments inductifs (L) et (R_2) qui sont en parallèle.

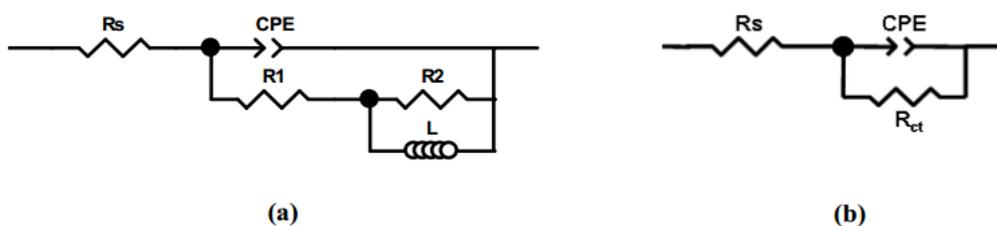


Figure IV. 14: Circuit électrique modélisant les diagrammes de Nyquist dans H₂SO₄ 0,5M en absence (a) et en présence (b) de l'inhibiteur à différentes températures présentant une boucle capacitive et une boucle inductive.

Les différents paramètres relatifs aux circuits équivalents sont donnés dans les tableaux IV.7 et IV.8. Le paramètre θ représente le taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules inhibitrices. Ce paramètre est déterminé par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{R_{tc}^{inh} - R_t}{R_t^{inh}}$$

où R_t et R_{tc}^{inh} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charge de l'acier après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur.

Tableau IV. 7: Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition de 1,8g/L de l'EMSO à différentes températures après 30 min d'immersion.

	Température (K)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$10^4 A$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	n	C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	IE%	θ
HCl 1M	303	0,57	20	2,45	0.8509	96,721	-	-
	313	0,82	16,14	6,47	0.81511	229,88	-	-
	323	1,30	9,81	5,34	0,8779	257,260	-	-
	333	0,55	7,81	7,32	0,8395	272,844	-	-
EMSO	303	1,05	155	1,306	0,7662	39,729	87,09	0,8709
	313	1,51	83,22	2,234	0,84779	109,23	80,60	0,8060
	323	1,36	46,13	3,06	0,8629	155,50	78,71	0,7871
	333	2,41	25,66	4,211	0,8266	162,88	69,53	0,6953

Tableau IV. 8: Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier au carbone dans H_2SO_4 0,5M seule et avec addition de 1,8g/L de l'EMSO à différentes températures après 60 min d'immersion.

	Température (K)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_L ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	$10^4 A$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	n	C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$10^{-3}L$ (H cm^2)	IE _{Tafel} (%)	θ
H ₂ SO ₄ 0,5M	303	1,698	3,122	0,780	3,902	0,999	0,8585	27,39	0.746	-	-
	313	1,705	1,388	0,337	1,725	1,986	0,8776	65,47	3,791	-	-
	323	1,743	0,6106	0,197	0,808	2,,9618	0,8611	98,86	6,111	-	-
	333	1,759	0,2652	0,076	0,342	3,991	0,8786	116,67	0,0437	-	-
	303	1,9	7,906	3,103	11.010	0,613	0,8712	20,84	8,223	64,55	0,64

EMSO	313	1,980	3,301	1,108	4,409	0,939	0,8889	35,47	3,010	63,72	0,63
	323	1,802	1,0221	0,427	1,087	2,128	0,8907	76,18	15,82	25,76	0,25
	333	2,067	0,3195	0,065	0,384	3,3891	0,8879	109,54	0,251	11,16	0,11

A partir des résultats des deux tableaux IV-7 et IV-8, nous observons que :

- Les valeurs du paramètre θ diminuent avec l'accroissement de la température.
- En absence et en présence de l'inhibiteur, les valeurs de R_p diminuent avec l'augmentation de la température. Toutefois, les valeurs de ce paramètre en présence de l'inhibiteur restent toujours plus élevées que celles obtenues en solution acide seule.
- L'efficacité inhibitrice décroît avec l'augmentation de la température.
- Les valeurs obtenues de C_{dc} dans les solutions agressives (HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M) et en présence de l'EMSO augmentent considérablement avec l'augmentation de la température.
- Une diminution des valeurs des éléments inductifs (R_2 et L) a été aussi observée, avec l'augmentation de la température.

Ces observations peuvent être expliquées comme suit :

- L'augmentation de la température contribue positivement au phénomène de la corrosion.
- La température change l'équilibre adsorption- désorption en faveur du processus de désorption. Ce qui diminue le pouvoir inhibiteur des composés organiques testés. Ceci confirme que l'EMSO agit par adsorption à la surface métallique.

IV.2. Etude de l'effet de la température par potentiométrie

L'influence de la température sur les différentes réactions entre la solution agressive et la surface de l'acier est très complexe à cause des changements qui ont lieu au niveau de la surface métallique telle que la gravure, la désorption de l'inhibiteur, et la décomposition de l'inhibiteur.

Afin de déterminer l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice des composés organiques de l'EMSO, nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M sans et avec addition de 1,8g/L de l'EMSO, dans la gamme de température allant de 303 à 333K. Les figures IV-15 (a et b) et IV-16 (a et b) représentent l'effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M en l'absence et en présence de 1,8g/L de l'EMSO.

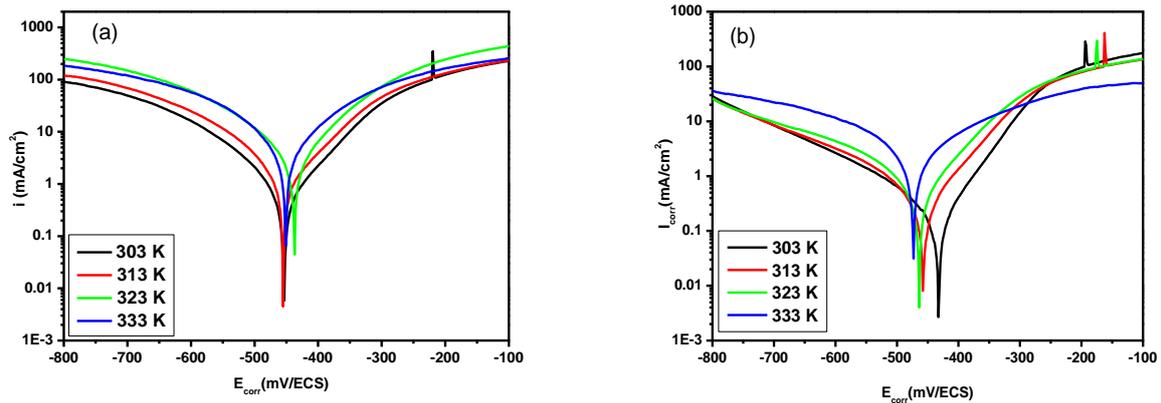


Figure IV. 15: Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en l'absence (a) et en présence de 1,8g/L de l'EMSO (b).

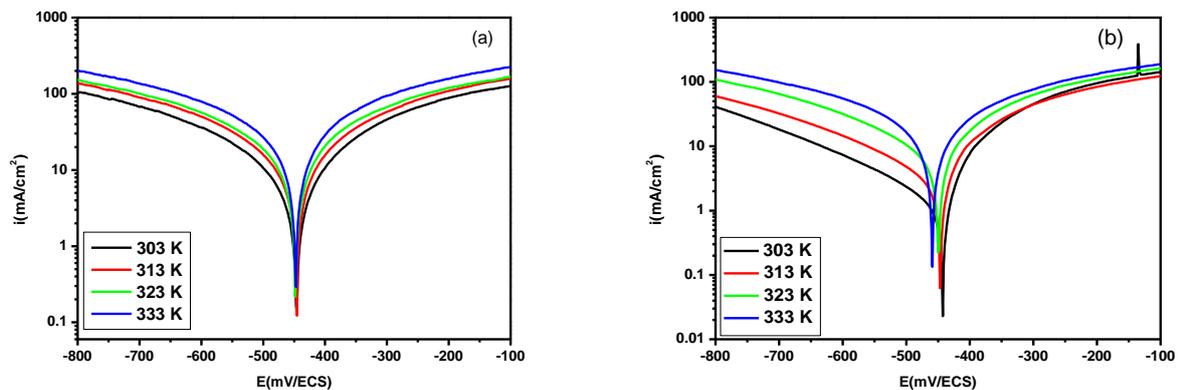


Figure IV. 16: Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu H₂SO₄ 0,5M en l'absence (a) et en présence de 1,8g/L de l'EMSO (b).

D'après l'analyse des résultats, nous constatons que :

- Les densités de courant augmentent avec la température de 303 à 333 K.
- Une légère modification de potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) a été remarquée avec l'accroissement de la température dans HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M sans et avec inhibiteur.
- Les courbes de polarisation dans la partie cathodique sont parallèles. Ce qui indique que la réduction des protons H⁺ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température étudié.

Les tableaux IV.9 et IV.10 regroupent les valeurs des densités du courant de corrosion (I_{corr}), potentiels de corrosion de l'acier (E_{corr}), et l'efficacité inhibitrice de l'EMSO en fonction de la température dans HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M.

Tableau IV. 9: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone en milieu HCl 1M et HCl 1M + 1,8g/L.

Inhibiteur	Température (K)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	η_{Tafel} (%)
HCl 1M	303	453	890	-
	313	454	981	-
	323	443	1580	-
	333	449	1910	-
MESO	303	432	121	86,40
	313	456	260	73,49
	323	463	474	70,00
	333	473	665	65,18

Tableau IV. 10: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone en milieu H₂SO₄ (0,5M) et H₂SO₄(0,5M) +1,8g/L.

Inhibiteur	Température (K)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	η_{Tafel} (%)
H₂SO₄ 0,5M	303	445	4632	-
	313	449	5092	-
	323	451	6841	-
	333	451	9546	-
MESO	303	443	1472	68,22
	313	451	2207	56,65
	323	453	4617	32,51
	333	462	7845	17,81

Nous remarquons que, l'augmentation de la température provoque un accroissement de i_{corr} et une diminution de l'efficacité inhibitrice quelque que soit le milieu corrosif testé. D'une manière générale, l'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive présente une croissance régulière et rapide de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur testé, ce qui confirme une dissolution métallique croissante avec l'augmentation

de la température, ainsi qu'une désorption de la molécule inhibitrice. Cependant, l'efficacité inhibitrice diminue quand la température augmente. Ces résultats ont été expliqués par d'autres chercheurs [49], ils ont considéré que ce comportement est le résultat des différentes interactions spécifiques possibles entre la surface de fer et l'inhibiteur.

IV.3. Les paramètres thermodynamique d'activation :

L'étude de l'effet de la température est primordiale afin de déterminer l'interaction entre le métal et l'inhibiteur. Elle peut nous renseigner sur le type d'adsorption (chimisorption ou physisorption) et sur les énergies d'activation du processus de corrosion.

Dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, observée entre le courant de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion, dans les deux milieux testés à différentes températures, en l'absence et en présence de la concentration optimum de l'inhibiteur testés, selon la relation d'Arrhenius suivante [50] :

$$I_{corr} = K \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Où I_{corr} est la densité de courant de corrosion ($A \cdot cm^{-2}$) ; K est le facteur pré-exponentiel, l'énergie d'activation ($kJ \cdot mol^{-1}$) ; R la constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) et T la température (K).

La figure IV-17 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température. Cette variation du $\ln(I_{corr})$ en fonction de l'inverse de la température est une droite pour les différents milieux corrosifs testés en absence et en présence de la concentration optimum de l'EMSO.

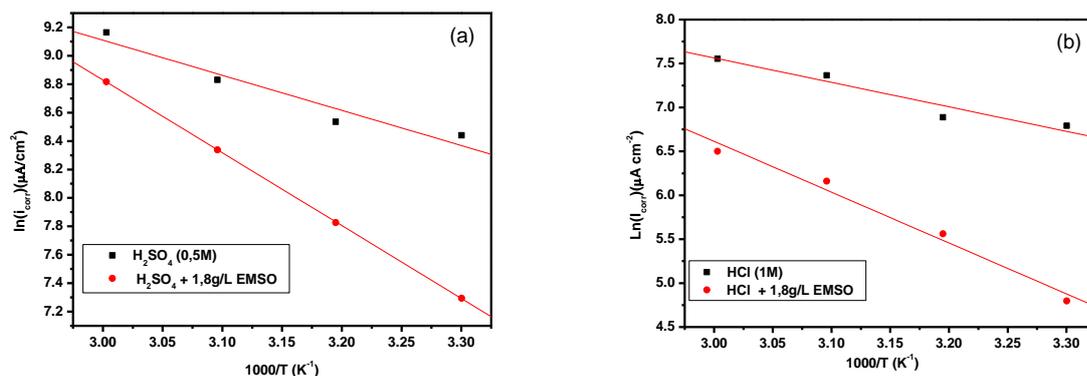


Figure IV. 17: Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier au carbone dans (a) 0,5M H₂SO₄ et 0,5M H₂SO₄ + 1,8g/L (EMSO), (b) 1M HCl et 1M HCl + 1,8g/L (EMSO),.

Nous notons une diminution des énergies d'activation pour les différents milieux corrosifs (1M HCl et 0,5M H₂SO₄) par rapport aux solutions inhibées (1M HCl+1,8g/L et 0,5M H₂SO₄+1,8g/L). Radovici [51] a proposé en 1965, un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) et en présence de l'inhibiteur (E_a^i). Il distingue :

- Les inhibiteurs ayant une énergie d'activation des solutions inhibées supérieure à celle des solutions non inhibées ($E_a^i > E_a$), sont adsorbés par des liaisons de nature électrostatiques (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^i < E_a$: présentent, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules inhibitrices s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption), qui ne sont pas appréciables à température plus élevées.
- Les inhibiteurs ayant la même énergie d'activation que celle du blanc ($E_a^i = E_a$), ne présentent pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

L'augmentation de la température a un effet majeur sur les phénomènes de corrosion. Ceci provoque l'accroissement de la vitesse de corrosion, et induit aussi à des changements de l'action des inhibiteurs.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'inhibiteur étudié s'adsorbe sur la surface par des liaisons de nature électrostatique. L'équation de transition d'Arrhenius permet d'accéder aux caractéristiques thermodynamiques d'activation, l'enthalpie (ΔH_a°) et l'entropie d'activation (ΔS_a°) :

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

où, T est la température absolue, K est la constante, R est la constante du gaz parfait, h est la constante de Planck et N est le nombre d'Avogadro.

La variation du $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (figure IV-18), avec une pente égale à $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta H_a^\circ/R)$.

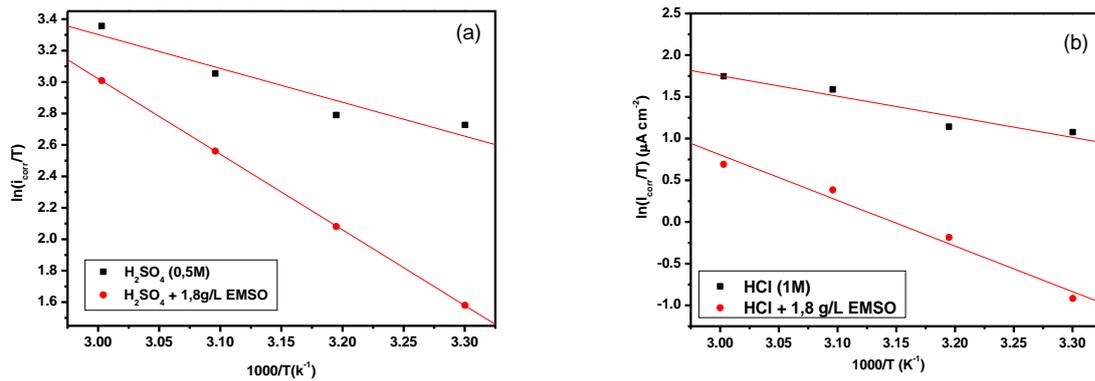


Figure IV. 18: Variation de $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ de l'acier au carbone en milieu $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5\text{M})$ (a) et $\text{HCl} (1\text{M})$ (b) sans et avec addition de 1,8g/L de l'EMSO.

Tableau IV. 11: Les paramètres d'activation de l'acier en milieu $\text{HCl} (1\text{M})$ et $\text{H}_2\text{SO}_4 (0,5\text{M})$ sans et avec addition de 1,8g/L de l'EMSO

Solution	E_a (KJ mol⁻¹)	ΔH_a° (KJ mol⁻¹)	ΔS_a° (J mol⁻¹)
HCl (1M)	23,15	20,51	-121,41
HCl (1M) + 1,8g/L EMSO	48,11	45,47	-54,41
H₂SO₄ 0,5M	20,54	17,89	-116,40
H₂SO₄(0,5M) + 1,8g/L EMSO	42,59	39,95	-52,54

L'analyse du tableau IV.11 nous permet de constater ce qui suit :

- ❖ Les paramètres thermodynamiques (ΔH_a° et ΔS_a°) de la réaction de dissolution de l'acier en $\text{HCl} (1\text{M})$ $\text{H}_2\text{SO}_4 (0,5\text{M})$ et en présence des inhibiteurs sont plus élevés que ceux de la solution non inhibée.
- ❖ Le signe positif de ΔH_a° signifie la nature endothermique du processus de la dissolution de l'acier.
- ❖ La valeur de l'entropie d'activation de ΔS_a° augmente après l'ajout de l'EMSO. Ceci reflète l'augmentation du désordre moléculaire après l'addition des inhibiteurs [52].
- ❖ Les valeurs de E_a et de ΔH_a° augmentent en présence des inhibiteurs ; suggérant ainsi l'augmentation de la barrière d'énergie de la réaction de corrosion.

- ❖ Toutes les valeurs des énergies d'activation (E_a) sont plus élevées que les valeurs des enthalpies (ΔH_a°) indiquant que le processus de corrosion implique une réaction gazeuse, celle de formation de H_2 .

V. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

En général, toutes les inhibitions organiques de la corrosion des métaux agissent par adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. L'adsorption de l'inhibiteur dépend aussi de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte. Le taux de recouvrement (θ) relatif à chaque concentration de l'inhibiteur nous permet de déterminer le type d'isotherme, il doit être préalablement déterminé.

Dans cette étude, nous avons testé les isothermes de Langmuir (figure IV-19), Temkin (figure IV-20) et Frumkin (figure IV-21) afin d'identifier le type d'adsorption le plus approprié.

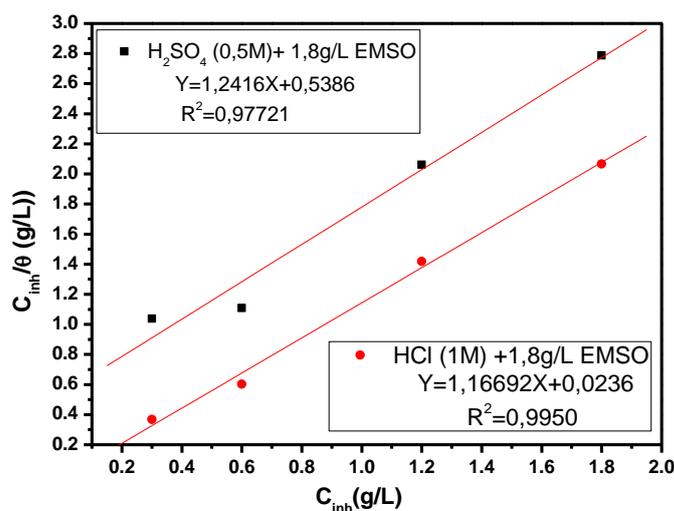


Figure IV. 19: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'EMSO sur la surface de l'acier au carbone à 303 K.

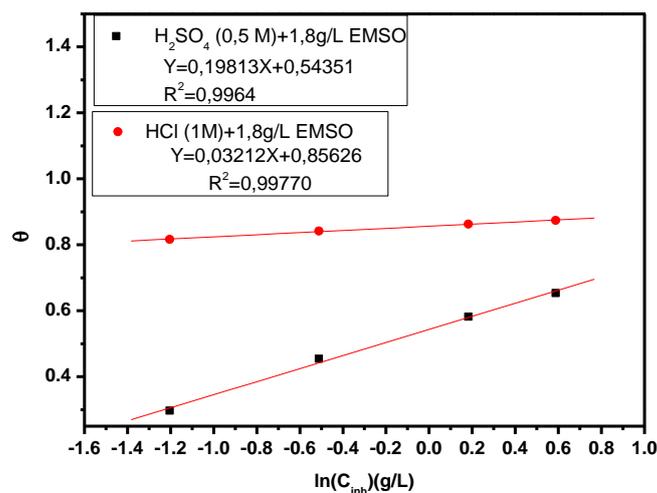


Figure IV. 20: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'EMSO sur la surface de l'acier au carbone à 303 K.

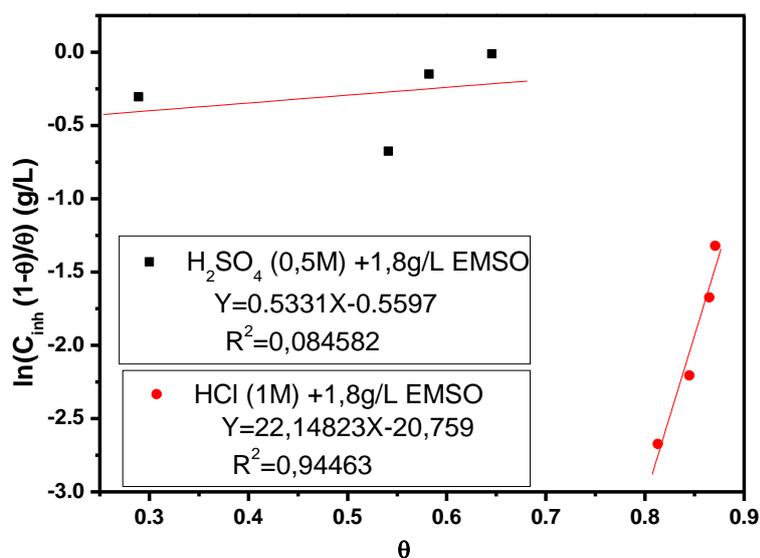


Figure IV. 21: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'EMSO sur la surface de l'acier au carbone à 303 K.

Les formules mathématiques de ces isothermes incluent, le taux de recouvrement (θ) qui est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

Isotherme d'adsorption de Langmuir

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}}$$

Isotherme d'adsorption de Temkin

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh}$$

Isotherme d'adsorption de Frumkin

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = KC_{inh}$$

où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

L'isotherme le plus représentatif est celui lié au coefficient de corrélation (R^2) le plus proche de 1

Tableau IV. 12: Coefficients de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à une température de 30°C.

	Isotherme de Langmuir R^2	Isotherme de Temkin R^2	Isotherme de Frumkin R^2
H₂SO₄(0,5M) + 1,8g/L EMSO	0,9772	0,9965	0,0846
HCl (1M)+ 1,8g/L EMSO	0,9950	0,9977	0,9446

Les résultats du tableau IV.12 montrent que l'isotherme le plus adapté dans les milieux étudiés est celui de Temkin.

L'analyse des figures IV-19, IV-20 et IV-21 montre que, pour les deux milieux corrosifs testés, la variation de θ en fonction de $\ln(C_{inh})$ en inhibiteur est linéaire. Ce qui indique que l'adsorption des composés organiques de l'EMSO sur la surface de l'acier au carbone obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une couche protectrice à la surface métallique, limitant ainsi l'accès de l'électrolyte.

VI. ANALYSES DE SURFACE :

VI.1. Analyses de surface par microscope électronique à balayage :

La morphologie de la surface de l'acier au carbone due à la corrosion a été analysée par MEB après 6h d'immersion à température ambiante dans HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M seul

(figures IV-22 b etc) et avec addition de 1,8g/L d'EMSO dans l'électrolyte (figures IV-23a et b).

La figure IV-22a montre que la surface de l'acier au carbone avant immersion est finement polie avec la présence des rayures dues au polissage. Les figures IV-22b et c révèlent que la surface est fortement corrodée en l'absence d'inhibiteur en raison de l'attaque directe des acides agressifs.

Cependant, les images du MEB de la surface de l'acier au carbone en présence de l'inhibiteur montrent une nette amélioration de cette surface dans les deux milieux étudiés (figure IV-23a et b). Ces observations révèlent que l'inhibiteur teste forme une couche protectrice sur la surface de l'acier au carbone, ce qui empêche l'attaque des acides ainsi que la dissolution métal en formant une couche adsorbée sur la surface et en réduisant la vitesse de corrosion.

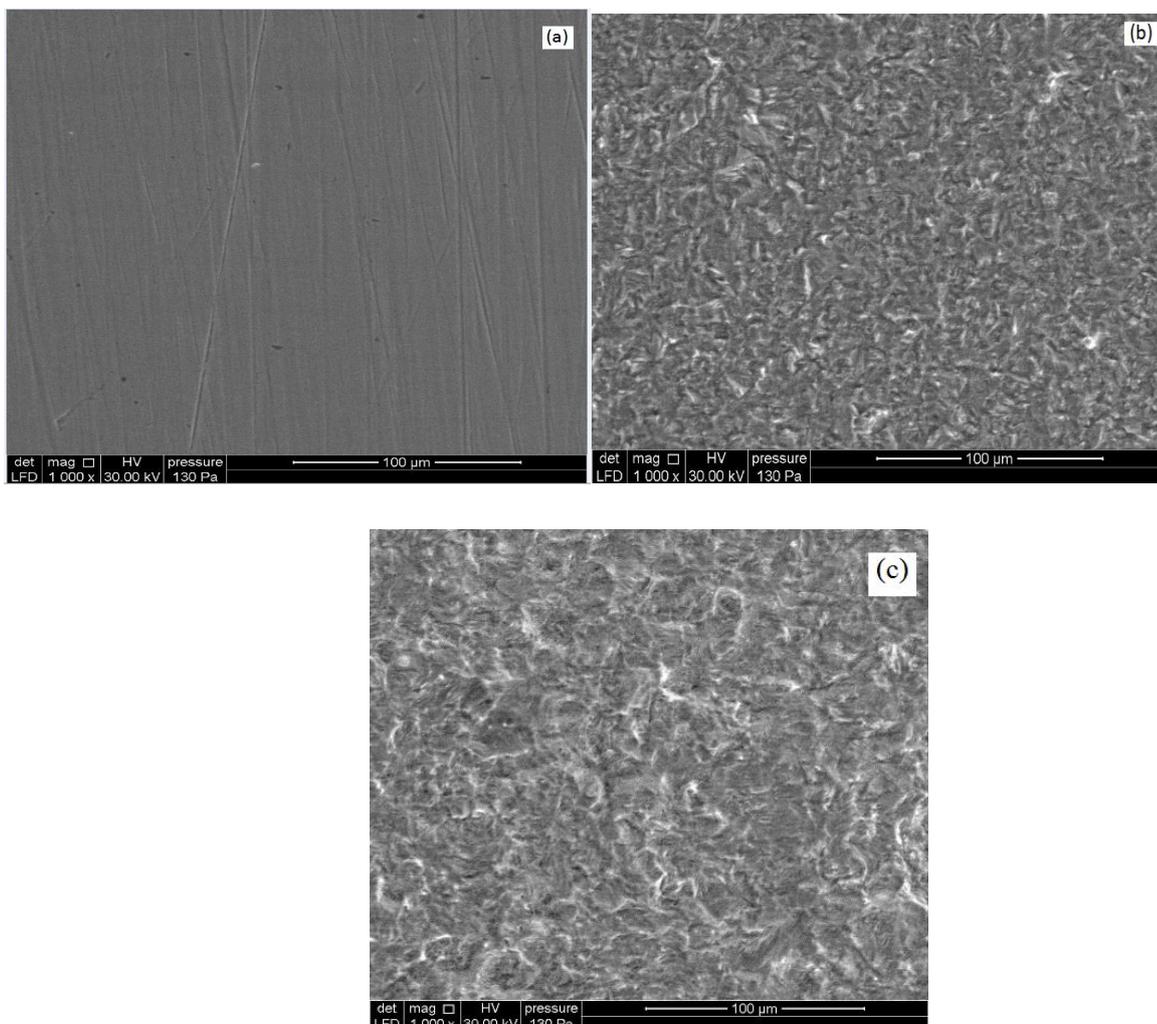


Figure IV. 22: Morphologies de la surface de l'acier au carbone avant immersion (a), et après 6h d'immersion dans : HCl 1M (b), H₂SO₄ 0,5M (c).

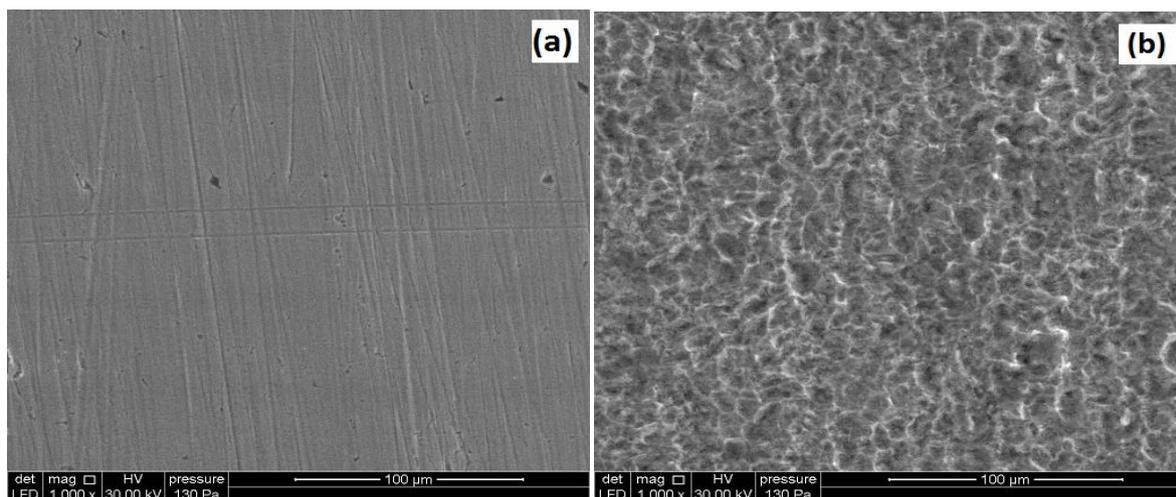


Figure IV. 23: Morphologies de la surface de l'acier au carbone après 6h d'immersion dans :
HCl 1M + 1,8g/L d'EMSO (a), H₂SO₄ 0,5M + 1,8g/L d'EMSO (b).

VI.2. Analyses de surface par EDX :

Les spectres EDX ont été utilisés pour déterminer les éléments présents sur la surface de l'acier au carbone avant et après exposition à la solution inhibitrice. Les résultats sont illustrés dans les figures IV-24 et IV-25. La figure IV-24a représente le spectre EDX de l'échantillon d'acier au carbone poli. Il est clair que le pic d'oxygène est absent, ce qui confirme l'absence du film d'oxyde.

Les figures IV-24b et IV-24c montrent les caractéristiques des pics des éléments majeurs constituant l'acier au carbone dans HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M seul. Par contre, les figures IV-25a et IV-25b montrent les spectres EDX réalisés sur la surface de l'acier au carbone après 6 heures d'immersion dans une solution contenant HCl 1M + 1,8g/L de l'EMSO et H₂SO₄ 0,5M + 1,8g/L de l'EMSO. En comparant les spectres EDX des constituants de l'acier après immersion dans la solution agressive seule (figures IV-24b et IV-24c) avec ceux des solutions inhibées (figures IV-25a et IV-25b), nous remarquons sur ces derniers une nette diminution du pic d'oxygène.

Ces observations confirment que l'EMSO ralentit la vitesse de la corrosion de l'acier par formation d'une couche qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface.

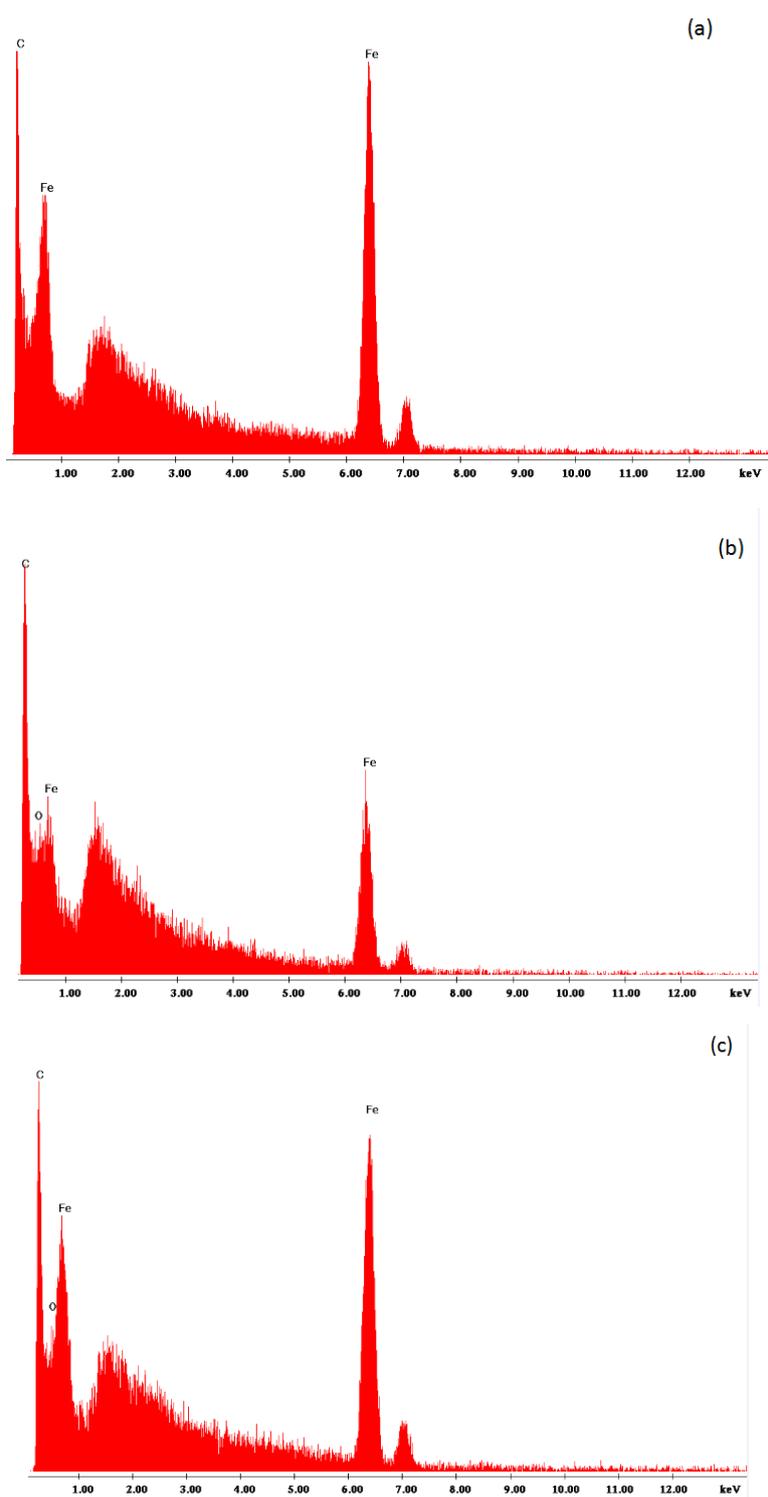


Figure IV. 24: EDX qualitative de l'état de surface de l'acier au carbone avant immersion (a), et après 6h d'immersion dans : HCl 1M (b), H₂SO₄ 0,5M (c).

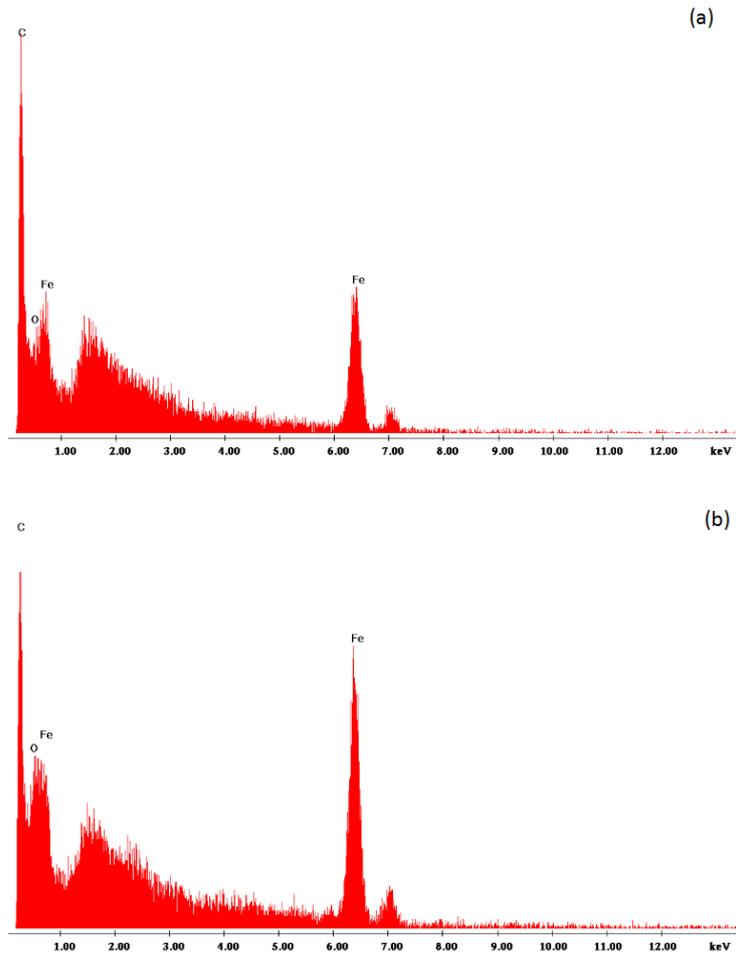


Figure IV. 25: EDX qualitative de l'état de surface de l'acier au carbone après 6h d'immersion dans : HCl 1M + 1,8g/L d'EMSO (a), H₂SO₄ 0,5M + 1,8g/L d'EMSO (b).

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons utilisé des techniques de mesures gravimétriques et électrochimiques (stationnaire et transitoire) pour examiner l'effet de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans les milieux d'acide HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M lors de l'addition des composés organiques de l'extrait méthanolique de la sauge *Officinaletestés* (EMSO).

D'après cette étude, nous concluons que le taux de protection varie en fonction de la concentration de l'EMSO dans les deux milieux étudiés. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration. Nous constatons aussi qu'il y a une légère variation des valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par la méthode gravimétrique et les mesures électrochimiques (EIS et PDP). Cette différence est probablement due à la longue durée d'immersion dans l'étude gravimétrique (4 h). En effet, il y a formation d'un film protecteur plus important dans ce cas, et c'est ce qui explique l'écart entre les efficacités obtenues.

Dans le milieu sulfurique, l'efficacité inhibitrice de l'EMSO dépend du temps d'immersion, par contre dans 1M HCl le pouvoir protecteur reste presque constant quelle que soit le temps d'immersion.

L'étude de l'effet de la température effectuée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier de cet extrait, dans les milieux testés, montre que le taux d'inhibition décroît avec l'augmentation de la température, en raison de la plus grande dissolution de l'acier à une température plus élevée. Les énergies d'activation augmentent en présence des inhibiteurs, l'enthalpie d'activation est de valeur positive d'où le caractère endothermique du processus de dissolution du métal.

L'adsorption de l'EMSO à la surface de l'acier obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin. Le calcul de l'énergie d'activation en absence et en présence de l'inhibiteur dans le milieu 1M HCl et 0,5M H₂SO₄ confirment l'adsorption physique de l'EMSO sur la surface métallique. L'analyse de surface par microscopie électronique à balayage montre la formation d'une couche protectrice qui couvre la surface du métal.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1073–1082.
- [2] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. KhayatKashani, N. Soltani, *Mater. Corros.* 60 (2009) 895.
- [3] F. Eghbali, M.H. Moayed, A. Davoodi, N. Ebrahimi, *Corros. Sci.* 53 (2011) 513– 522.
- [4] M. Abdallah, *Corros. Sci.* 44 (2002) 717–728.
- [5] A.S. Fouda, A.S. Ellithy, *Corros. Sci.* 51 (2009) 868–875.
- [6] S.A.M. Refaey, F. Taha, A.M. Abd El-Malak, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 175–185.
- [7] A.S. Fouda, M. Abdallah, S.M. Al-Ashrey, A.A. Abdel-Fattah, *Desalination* 250 (2010) 538–543.
- [8] R. Fuchs-Godec, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2171–2179.
- [9] N. Caliskan, E. Akbas, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 983–988.
- [10] S. Ghareba, S. Omanovic, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2104–2113.
- [11] M. HazwanHussin, M. Jain Kassim, *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 461–468.
- [12] P.C. Okafor, M.E. Ikpi, I.E. Uwaha, E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, S.A. Umoren, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2310–2317.
- [13] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, Kumar Amit, P.V. Rodrigues, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2848–2856.
- [14] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, *Corros. Sci.* 53 (2011) 687–695.
- [15] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayatkashani, M. Reza Jalali, A. Mosavizade, *Corros. Sci.* 62 (2012) 122–135.
- [16] U.J. Naik, V.A. Panchal, A. S. Patel, N.K. Shah, J. *Mater. Environ. Sci.* 3 (2012) 935–946.
- [17] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.* 4 (1964) 387–396.
- [18] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, *Corros. Sci.* 41 (1999) 829–852.
- [19] P. Singh, M.A. Quraishi, *Measurement.* 86 (2016) 114– 124.
- [20] I. Belfilali, A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Louhibi, S.S. Al-Deyab, *Int. J. Electrochem. Sci.* 27 (2012) 3997–4013.

- [21] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Touir, M. El Bakri, M.E. Touhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, *Corros. Sci.* 80 (2014) 442–452.
- [22] H. Zarrok, A. Zarrouk, R. Salghi, B. Hammouti, M. Elbakri, M.E. Touhami, F. Bentiss, H. Oudda, *Res. Chem. Intermed.* 40 (2014) 801–815.
- [23] M. Bartos, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 139(1992) 3428-3433.
- [24] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, *Corros. Sci.* 41 (1999) 829-852.
- [25] J. Zhang, X.L. Gong, H.H. Yu, M. Du, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3324–3330.
- [26] S.S. Abdel-Rehim, M.A.M. Ibrahim, K.F. Khaled, *Mater. Chem. Phys.* 70 (2001) 268–273.
- [27] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 42 (2000) 703–719.
- [28] S.S. Abd El-Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, *Appl. Surf. Sci.* 187 (2002) 279-290.
- [29] O.E. Barcia, O.R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2825-2832.
- [30] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M.M. Musiani, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 374-383.
- [31] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 933–942.
- [32] M. Motamedi, A.R. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian, *Corros. Sci.* 70 (2013) 46–54.
- [33] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1670–1681.
- [34] A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, *Corros. Sci.* 78 (2014) 138–150
- [35] E. Mc Cafferty, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 146–154.
- [36] F.B. Growcock, J.H. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2310–2314.
- [37] L.O. Olasunkanmi, I.B. Obot, E.E. Ebenso, *RSC Adv.* 6 (2016) 86782–86797.
- [38] A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1770–1777.
- [39] K.F. Khaled, M.M. Al-Qahtani, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 150–158.
- [40] S.S. Abd El-Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, *Mater. Chem. Phys.*, 70, (2001) 64–72.
- [41] Y. EL Aoufir, J. Sebhaoui, H. Lgaz, Y. El Bakri, A. Zarrouk, F. Bentiss, A. Guenbour, E.M. Essassi, H. Oudda, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017) 2161–2173

- [42] A.A. Aksut, W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, 22, 611 (1982) 611–619.
- [43] M. Bartos, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992)3428–3433.
- [44] Y. EL Aoufir, H. Lgaz, H. Bourazmi, Y. Kerroum, Y. Ramli, A. Guenbour, R. Salghi, F. El-Hajjaji, B. Hammouti, H. Oudda, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 4330–4347
- [45] S. Alaoui Ismaili, H. Bourazmi, H. Harhar, M. Tabyaoui, A. Guenbour, A. Bellaouchou, M. EL Moudane, A. Zarrouk, S. Kitane, M. Alaoui El Belghiti, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (9) (2016) 3387-3398.
- [46] K. Es-salah, M. Keddam, K. Rahmouni, A. Shrirri, H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, 49 (2004)2771–2778.
- [47] A.A. Hermas, M.S. Morad, M.H. Wahdan, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 95–102.
- [48] Z. Stoynov, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1493–1499.
- [49] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N. Chihib, S.ElHajjaji, C. Jama, *Mat. Chem and Phys* 119 (2010) 300–336.
- [50] M. Yadav, S. Kumar, R.R. Sinha, I. Bahadur, E.E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 135–145.
- [51] O. Radovico, *Ann. Univ. Ferrara Italy* 330 (1990)
- [52] F.Growcock, *Corrosion*, 45 (1989) 1003–1007.

CHAPITRE V :

**EFFET DE L'ADDITION DES COMPOSES ORGANIQUES DE
L'HUILE ESSENTIELLE DE LA SAUGE OFFICINALE ET DU
CAMPBRE SUR LE COMPORTEMENT A LA CORROSION
D'UN ACIER AU CARBONE EN MILIEU AGRESSIF.**

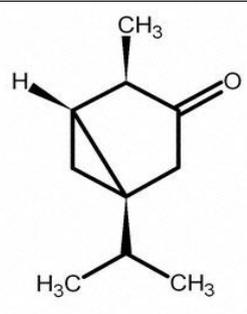
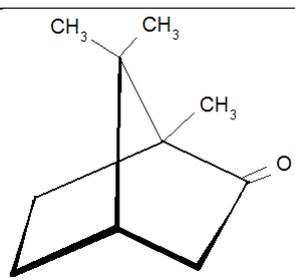
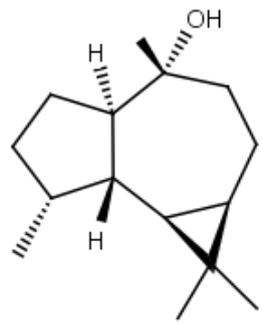
PARTIE 1 :

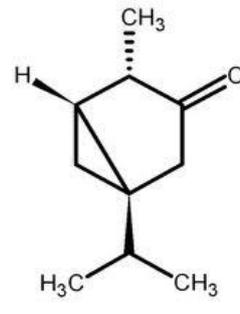
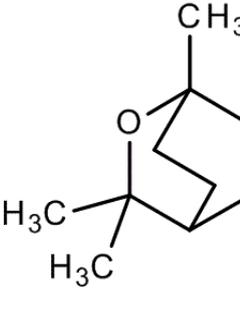
**EFFET DE L'ADDITION DES COMPOSES ORGANIQUES DE
L'HUILE ESSENTIELLE DE LA SAUGE OFFICINALE SUR
LE COMPORTEMENT A LA CORROSION D'UN ACIER AU
CARBONE EN MILIEU HCL 1 M ET H₂SO₄ 0,5M**

I. INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet inhibiteur de la partie aérienne de l'huile essentielle de la sauge Officinale sur la corrosion de l'acier dans les solutions HCl et H₂SO₄. Dans cette étude, nous avons appliqué presque le même protocole utilisé dans le chapitre précédent : la méthode gravimétrique et les mesures électrochimiques stationnaires et transitoire. Des analyses de surface (XPS, MEB et EDX) ont été aussi étudiées. Des calculs chimiques quantiques ont été utilisés pour explorer la relation entre les structures moléculaires et la performance d'inhibition [1]. Les composés organiques majoritaires qui existent dans HESO sont présentés sur le Tableau V-1.

Tableau V. 1: Structure des différents composés organiques de l'HESO étudiés.

Nom	Structure
<i>α</i>-Thujone (16.9 %)	
Camphre (36.1 %)	
Globulol (6 %)	

<p>β-Thujone (6.3 %)</p>	
<p>1.8-Cineole (11 %)</p>	

II. ETUDE COMPARATIVE

II.1. Etude gravimétrique :

Les mesures de perte de masse sont réalisées sur des échantillons de l'acier au carbone après 4h d'immersion dans HCl (1M) et H₂SO₄ (0,5M) à une température de 30°C, en absence et en présence des composés organiques de HESO. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau V-2.

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:

$$IE_W\% = \left(1 - \frac{W_{corr}^{inh}}{W}\right) \times 100$$

Où W et W_{corr}^{inh} représentent respectivement les valeurs des pertes de masse de l'acier au carbone en l'absence et en présence de l'inhibiteur en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M.

Tableau V. 2: Paramètres gravimétriques de la corrosion de l'acier au carbone à différents concentrations de HESO dans HCl (1M) et H₂SO₄ (0,5M) à 30°C.

Le milieu corrosif	Conc. (g/L)	W _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	IE _w (%)
HCl 1M	Blanc	4,330	—
	0,3	1,231	71,57
	0,6	1,065	75,39
	1,2	0,766	82,31
	1,8	0,660	84,75
H ₂ SO ₄ 0,5M	Blanc	7,230	—
	0,3	5,661	21,70
	0,6	4,623	36,06
	1,2	3,982	44,92
	1,8	3,036	58,01

Nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur ajouté, alors que l'efficacité inhibitrice augmente et atteint respectivement des valeurs maximales de 84,75% et 58,01% dans HCl (1M) et H₂SO₄(0,5M) quand la concentration est égale à 1,8g/L.

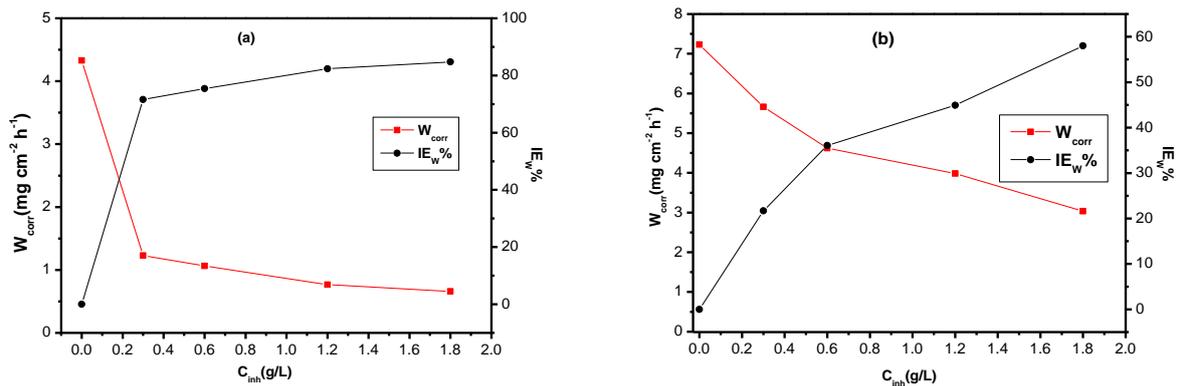


Figure V. 1: Variation de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion en fonction de différentes concentrations de l'HESO à 30°C dans 1M HCl (a) et 0,5M H₂SO₄ (b).

La figure V-1 illustre la variation de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion de l'inhibiteur testé dans le milieu 1M HCl et 0,5M H₂SO₄ en fonction de la concentration de

l'inhibiteur. Nous remarquons que, dans les deux milieux testés, l'efficacité inhibitrice de l'EMSO augmente dans le sens suivant : $IE_w\%(HCl (1M)) > IE_w\%(H_2SO_4 (0,5M))$

II.2. Etude électrochimique :

II.2.1. Courbes de polarisation

Le pouvoir protecteur étudié par la méthode gravimétrique pour l'inhibiteur testé (HESO), nous a incité à détailler l'étude de l'action inhibitrice des composés organiques de HESO sur l'acier au carbone dans le milieu HCl (1M) et H₂SO₄ (0,5M) par les courbes de polarisation :

$$IE_{Tafel}\% = \left(1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr}^{\circ}}\right) \times 100$$

Où I_{corr}° et I_{corr} représentent les valeurs de la densité de courant de corrosion de l'acier au carbone, après immersion en milieu acide (HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M) respectivement avec et sans inhibiteur. Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier au carbone en milieu HCl (1M) et H₂SO₄ (0,5M), en absence et en présence de différentes concentrations de l'HESO sont illustrées dans les figures V-2 et V-3. Le tableau V-3 regroupe les paramètres électrochimiques (potentiel de corrosion (E_{corr}), densité de courant de corrosion (I_{corr}), pente cathodique et anodique de Tafel (β_c , β_a) et l'efficacité inhibitrice ($IE_{Tafel}\%$)).

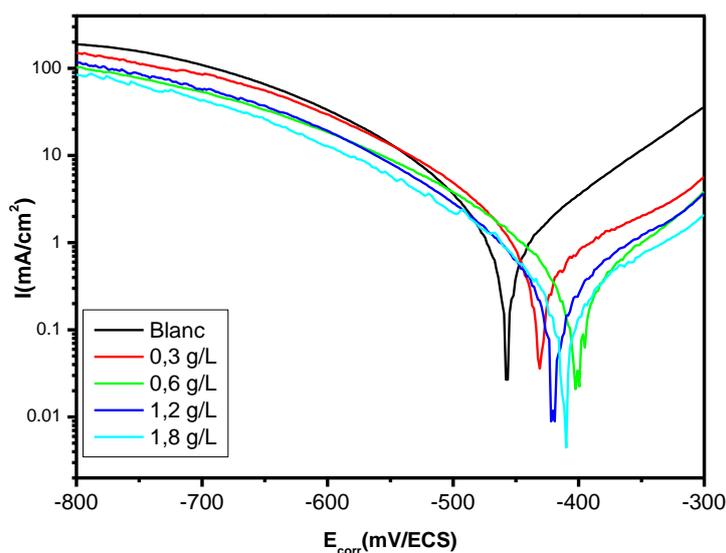


Figure V. 2: Courbes de polarisation de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl (1M) seul et avec adition de différentes concentrations de HESO à 30°C.

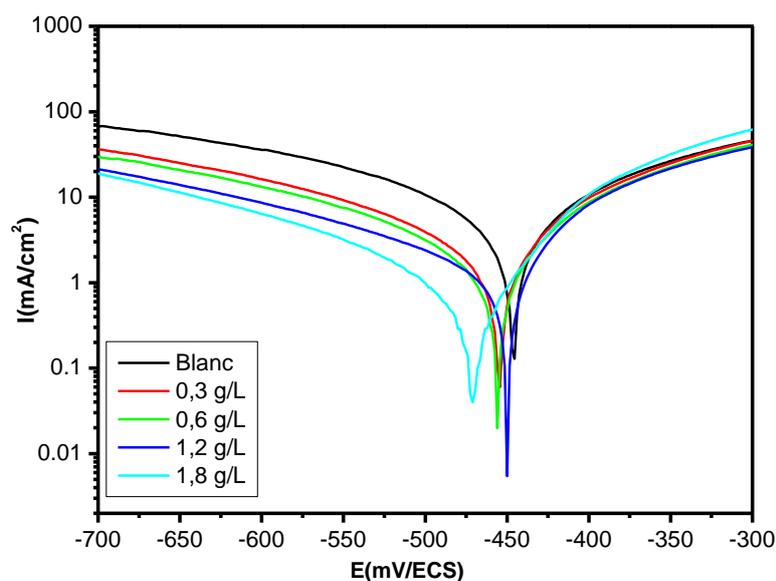


Figure V. 3: les courbes de polarisation de la corrosion de l'acier au carbone dans H_2SO_4 (0,5 M) seul et avec adition de différentes concentrations de HESO à 30°C.

L'analyse des courbes de polarisation des figures V-2 et V -3 montre que :

- ❖ L'addition des composés organiques de HESO provoque une diminution de la densité de courant de corrosion. Cette diminution est très significative à une concentration optimum de 1,8g/L dans les deux milieux corrosifs testés.
- ❖ L'HESO étudiée dans les deux milieux testés agit sur les processus cathodiques et anodiques. Son addition dans l'acide chlorhydrique diminue la densité de courant cathodique, correspondant à la réduction des protons H^+ , et également la diminution du courant anodique, correspondant à la dissolution du métal. L'ajout de l'inhibiteur dans l'acide sulfurique provoque une diminution très remarquable de la densité de courant cathodique. Cette diminution augmente avec l'accroissement de la concentration en HESO.
- ❖ L'ajout de l'inhibiteur, dans les deux milieux agressifs étudiés, conduit à un léger déplacement du potentiel de corrosion. Ce déplacement indique clairement que l'HESO est un inhibiteur de type mixte.
- ❖ Les courbes cathodiques présentent des lignes droites et parallèles en absence et en présence de l'inhibiteur. Cela signifie que la décharge de proton et la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure, dans ce cas on peut dire que la loi de Tafel est bien vérifiée.

Ces résultats peuvent être expliqués par la formation d'une couche d'inhibiteur adsorbé sur les sites actifs de la surface de l'électrode [2]. Le même comportement a également observé dans plusieurs travaux concernant le même acier et les mêmes milieux [4-7].

Tableau V. 3: Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans HCl (1M) et H₂SO₄ (0,5M) sans et avec addition des différentes concentrations de HESO à 30°C.

Milieu	Concentration (g/L)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	IE_{Tafel} (%)
HCl (1M)	Blanc	-453	890	99	114	-
	0,3	-442	187	69	112	78,98
	0,6	-426	138	60	100	84,49
	1,2	-434	126	64	111	85,84
	1,8	-432	121	62	94	86,40
H₂SO₄(0,5M)	Blanc	-445	4632	152	269	-
	0,3	-452	3497	115	233	24,48
	0,6	-458	2801	121	228	39,53
	1,2	-448	2432	96	266	47,50
	1,8	-471	1797	92	256	61,20

D'après les résultats obtenus dans le tableau V-3, nous pouvons conclure que :

- ❖ Les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en HESO augmente.
- ❖ La variation des potentiels de corrosion par rapport à la solution non inhibée ne dépasse pas 85mV. Donc, l'HESO peut être classée comme un inhibiteur mixte dans les deux milieux étudiés.
- ❖ La présence de l'HESO provoque une diminution des valeurs de la pente de Tafel (β_c) en comparaison avec celle obtenue dans HCl (1M) et H₂SO₄(0,5M) seul. Ceci entraîne une très faible modification du mécanisme de réduction de l'hydrogène. On peut dire dans ce cas

que, les composés organiques de l'HESO agissent par la diminution de l'aire de la surface du métal, en provoquant seulement l'inactivation de la surface métallique.

- ❖ L'efficacité inhibitrice IE_{Tafel} (%) calculée à partir des valeurs de i_{corr} augmente avec la concentration de l'HESO et atteint les valeurs de 86,40 % et 61,20% à 1,8g/L pour HCl (1M) et H_2SO_4 (0,5M).

Les résultats issus de l'étude des courbes de polarisation confirment le caractère inhibiteur de l'HESO de la corrosion de l'acier au carbone obtenu précédemment à l'aide des mesures de perte de masse. La figure résume la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur dans les milieux sulfurique et chlorhydrique par les deux méthodes.

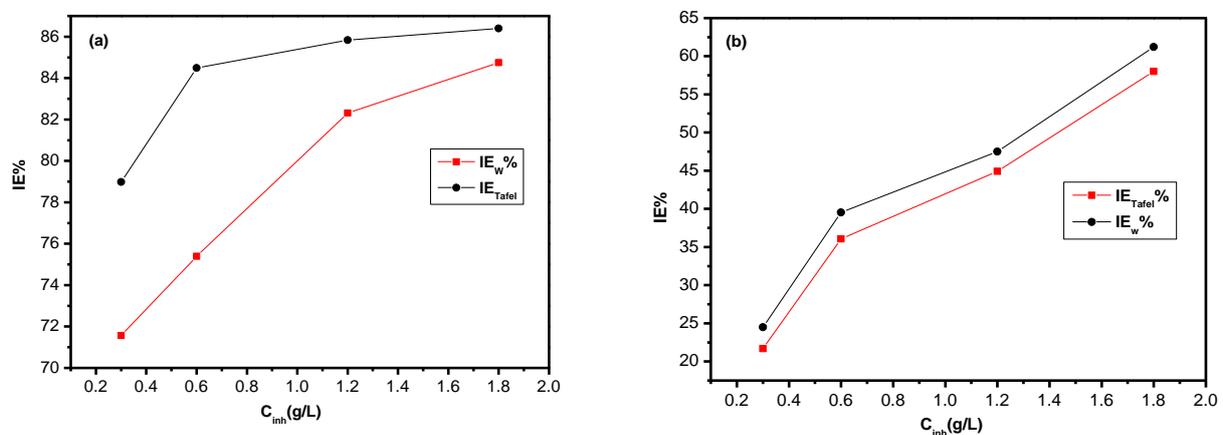


Figure V. 4: Variation de l'efficacité inhibitrice de l'HESO obtenue par la méthode potentiométrique et gravimétrique en fonction de la concentration dans HCl (1M) (a) et H_2SO_4 (0,5M) (b).

A partir de la figure V-4, nous notons que les efficacités inhibitrices obtenues par gravimétrie sont relativement inférieures à celles obtenues par potentiométrie.

II.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est largement utilisée pour caractériser le comportement des métaux dans les solutions acides [8-11], en mode potentiostatique au potentiel de corrosion, dans un intervalle de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz et d'une perturbation d'amplitude de ± 10 mV. À partir de ces spectres nous pouvons avoir des informations sur différents processus concernant l'action protectrice des inhibiteurs.

L'interprétation des résultats d'impédance reste toujours indispensable et primordiale afin de déterminer les paramètres électrochimiques d'un circuit électrique équivalent qui représente mieux le comportement à l'interface métal/solution [12,13]. Ces paramètres électrochimiques nous fournissent des renseignements sur le mécanisme de corrosion, afin d'estimer la performance des différents constituants du système. Dans notre cas, nous avons étudié la variation de l'impédance de l'interface métal/solution, en absence et en présence des molécules de l'HESO dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique.

Les figures V-5 et V-6 présentent les diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans les milieux HCl (1 M) et H₂SO₄ (0,5 M) sans et avec addition des inhibiteurs dans une gamme de concentration allant de 0,3g/L à 1,8g/L.

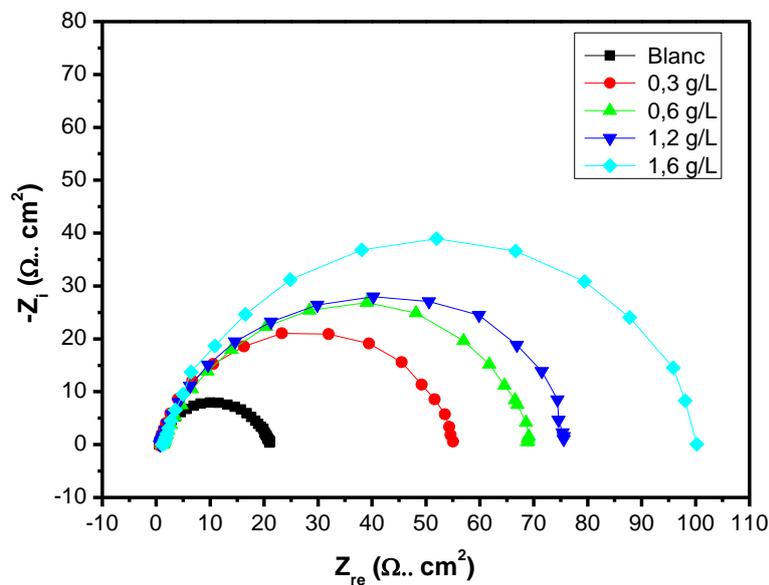


Figure V. 5: Diagrammes d'impédance de l'interface acier au carbone/HCl1M représentés dans le plan de Nyquist en absence et en présence de l'HESO

La figure V-5 montre que les tracés des diagrammes de Nyquist obtenus présentent une seule boucle capacitive bien définie dont le diamètre augmente avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur, indiquant une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Cela peut être expliqué par la dispersion de la fréquence causée par l'hétérogénéité de la surface [14-17]. Nous notons aussi que ces boucles capacitatives sont déphasées par rapport à l'axe des réels. Bentiss et coll [17], ont interprété la présence d'une seule boucle capacitive par la formation d'une couche protectrice sur la surface de métal, conduisant au processus de l'inhibition de la

corrosion. En général, les boucles capacitives sont toujours attribuées au processus de transfert de charge, et d'après d'autres chercheurs, les boucles capacitives qui apparaissent à haute fréquence peut être accordée au processus de relaxation dans l'oxyde naturel présent à la surface de l'échantillon et à ces propriétés diélectriques [18,19].

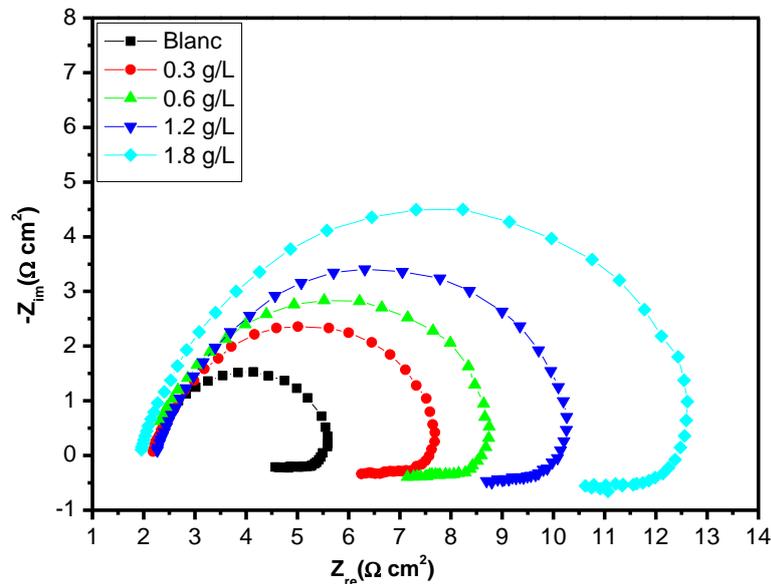


Figure V. 6:Diagrammes d'impédance de l'interface acier/ $\text{H}_2\text{SO}_4(0,5\text{M})$ représentés dans le plan de Nyquist en absence et en présence de l'HESO.

la figure V-6, montre que les diagrammes de Nyquist se composent d'une seule boucle à haute fréquence, ceci peut être attribué à la réaction de transfert de charge, et une boucle inductive à basse fréquence, qui peut provenir du processus de relaxation des espèces d'adsorption sur la surface de l'électrode comme $\text{SO}_4^{2-}_{\text{ads}}$ et H^+_{ads} [20,21]. Ces constatations peuvent aussi être expliquées par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'électrode ainsi que la dissolution de la surface [22].

En revanche, la taille de la boucle capacitive des diagrammes d'impédance augmente avec la concentration de l'HESO, et reste pratiquement inchangée lors de l'addition de l'inhibiteur. Cela indique que l'HESO accroît la résistance de transfert de charge et qu'il a un effet inhibiteur satisfaisant sur la corrosion de l'acier dans la solution corrosive testée.

A cause du décalage de phase, un élément de phase constante (CPE) est utilisé pour donner un ajustement plus précis [23]. CPE est défini dans la représentation d'impédance par la relation [24,25]:

$$Z_{CPE} = A^{-1} (i\omega)^{-n}$$

Où A est la constante CPE, ω est la fréquence angulaire (dans rad s^{-1}), $i^2 = -1$ est le nombre imaginaire et n est un exposant CPE qui peut être utilisé comme coefficient d'hétérogénéité ou de la rugosité de la surface [26,27].

Pour l'analyse des spectres d'impédance présentant une seule boucle capacitive, le circuit équivalent présenté dans la figure IV-7(a) a été utilisé pour s'adapter aux spectres expérimentaux alors que la CEE illustré dans la figure V-7 (b) a été utilisé pour les spectres d'impédance contenant une boucle capacitive et une boucle inductive.

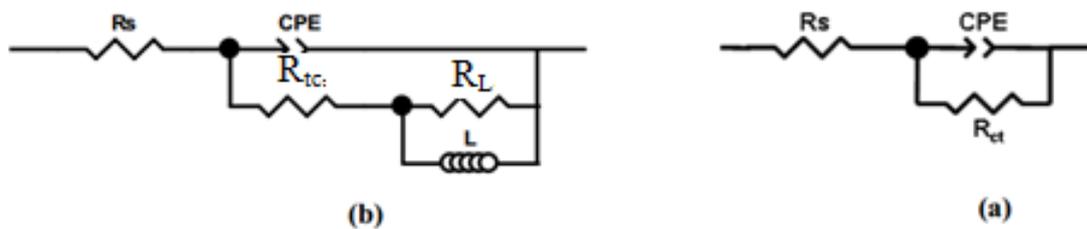


Figure V. 7: Modèles des circuits équivalents pour l'interface acier au carbone / HCl 1M et HCl 1M + 1,8g/L de l'HESO (a), H₂SO₄ 0,5M et H₂SO₄ 0,5M+1,8g/L de l'HESO (b).

Pour toutes les données expérimentales, nous avons pu obtenir une précision raisonnable de l'ajustement avec un Chi-carré dans l'ordre de 10^{-3} . Les paramètres principaux (R_s , R_{tc} , R_L , R_p , L, A et n) extraits de l'analyse du diagramme de Nyquist pour HCl (1 M) et H₂SO₄ (0,5M) contenant diverses concentrations de L'HESO sont donnés dans le tableau V-4. Dans le même tableau, on retrouve également les valeurs de la capacité de double couche (C_{dc}), en utilisant l'équation [28]:

$$C_{dl} = (A \cdot R_{tc}^{1-n})$$

Les constantes de temps de relaxation ont été calculées en utilisant l'équation [29]:

$$\tau = C_{dc} R_{tc}$$

Tableau V. 4: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier au carbone dans HCl (1M) et H₂SO₄ (0,5M) en absence et en présence de différentes concentrations de HESO à 30°C.

	Conc. (g/L)	R _s (Ω cm ²)	R _{tc} (Ω cm ²)	R _L (Ω cm ²)	R _p (Ω cm ²)	10 ⁴ A (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ²)	N	C _{dc} (μF cm ⁻²)	L (H cm ²)	τ _d (ms)	η _{EIS} %	θ
HCl 1M	Blanc	0,56	20,00	-	20,00	4,72	0,862	223,33	-	4,46	-	-
	0,3	0,72	53,32	-	53,32	1,66	0,880	87,25	-	4,65	62,49	0,6249
	0,6	1,05	68,60	-	68,60	1,29	0,882	68,83	-	4,72	70,84	0,7084
	1,2	0,74	75,98	-	75,98	1,20	0,884	64,73	-	4,91	73,67	0,7367
	1,8	1,27	100,00	-	100,00	1,11	0,884	61,73	-	6,17	80,00	0,8000
H₂SO₄ 0,5M	Blanc	1,69	3,12	0,78	3,90	0,99	0,858	27,39	7,4 10 ⁻⁶	106,89	-	-
	0,3	1,81	4,40	1,28	5,68	0,80	0,864	23,97	0,080	136,18	31,34	0,3134
	0,6	2,02	5,38	1,43	6,81	0,71	0,866	22,06	0,096	150,23	42,73	0,4273
	1,2	2,26	6,74	1,45	8,16	0,65	0,868	20,76	0,139	170,01	52,38	0,5238
	1,8	1,24	9,04	2,05	11,09	0,50	0,869	16,53	0,213	183,34	64,83	0,6483

L'analyse du tableau V-4 montre clairement que les valeurs de R_{tc} augmentent tandis que celles C_{dc} diminuent avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur). La diminution de cette capacité dans les deux milieux testés peut être attribuée à la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'électrode [30]. En outre, la valeur du facteur proportionnel A du CPE s'accroît avec la concentration en inhibiteur. Ce qui peut être due à la couche protectrice qui recouvre la surface de l'acier au carbone. Les valeurs de la résistance de l'induction et celles du coefficient de l'induction L augmentent significativement avec la concentration, dans l'acide sulfurique, cela indique que les molécules inhibitrices forment un film très protecteur sur la surface métallique.

Les valeurs de la constante de temps τ, pour les solutions inhibées, sont beaucoup plus élevées que celles des solutions agressives, ce qui signifie que le processus d'adsorption est lent [31,32]. Il est également évident à partir des résultats que l'efficacité inhibitrice augmente au fur et à mesure que la concentration s'accroît. En effet, le maximum de IE_{Tafel} (%) a été atteint à 1.8g/ L de HESO. L'efficacité d'inhibition, calculée à partir de l'étude de l'impédance, montre la même tendance que celles obtenue à partir des mesures des courbes de polarisation.

Les diagrammes d'impédance de Bode correspondant à l'acier au carbone en milieu HCl (1M) et H₂SO₄(0,5M), en absence et en présence des différentes concentrations de l'HESO (allant de

0.3g/L à 1.8g/L) sont représentés sur les figures V-8a et V-8b. Ces diagrammes présentent une seule constante de phase et deux paliers, le premier à basse fréquences dont la valeur correspond à la résistance de polarisation R_p et le deuxième à haute fréquence correspondant à la valeur de la résistance de l'électrolyte R_s , avec $R_p = R_{tc} + R_s$. Cette résistance relative à l'électrolyte étant négligeable et le milieu étant fortement conducteur, on peut assimiler la résistance de polarisation à la résistance de transfert de charge.

De plus, les courbes d'angle de phase (figures V-9a et V-9b) montrent clairement que l'angle de phase maximale augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur testé, ce qui indique que les composés testés ont un bon comportement inhibiteur dû à l'adsorption des molécules sur la surface métallique à des concentrations plus élevées [33]. Ce résultat traduit l'influence de l'inhibiteur sur le processus de corrosion à l'interface acier/ milieu acide.

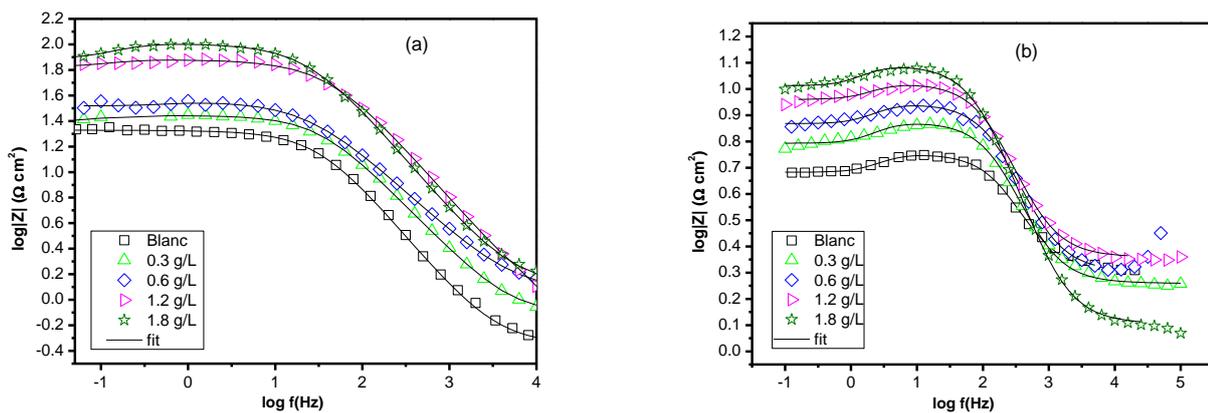


Figure V. 8 : Représentation de Bode de l'acier au carbone, dans HCl (1M) (a) et H₂SO₄ (0,5M) (b), à différentes concentrations de l'HESO à 30°C.

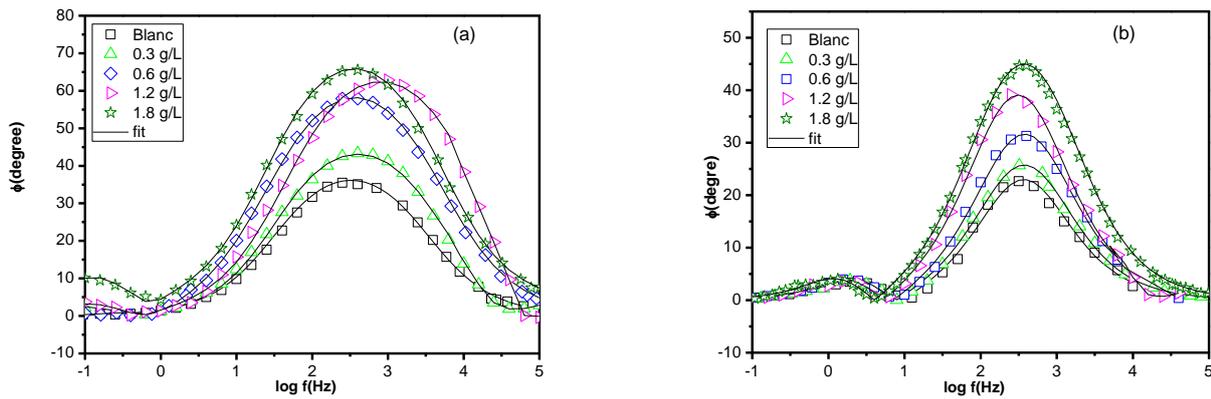


Figure V. 9: Représentation d’angle de phase de l’acier au carbone, dans HCl (1M) (a) et H₂SO₄ (0,5M) (b), à différentes concentrations de l’HESO à 30°C.

III.EFFET DU TEMPS D’IMMERSION

D’après les études effectuées précédemment, nous pouvons constater que les composés organiques de l’huile essentielle de la substance végétale étudiée (HESO) n’ont pas le même pouvoir protecteur dans les deux milieux corrosifs testés (HCl (1M) et H₂SO₄ (0,5M)). Pour cette raison, nous avons étudié l’effet de temps d’immersion de l’HESO dans les deux milieux afin d’avoir une idée sur la stabilité de son comportement. Les essais ont été effectués en utilisant la technique SIE.

Les Tableaux V-5 et V-6 regroupent les mesures d’impédances électrochimiques en absence et en présence de la concentration optimum de l’HESO après différents temps d’immersion (30min, 2h, 4h, 6h,12h, 24h), à une température ambiante. Les diagrammes de Nyquist obtenus sont présentés dans les figures V-10(a et b) et V-11 (a et b).

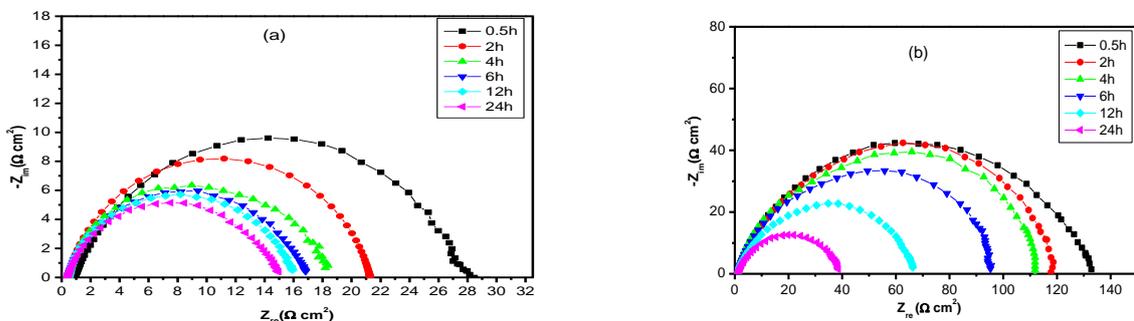


Figure V. 10: Diagrammes de Nyquist de l’acier au carbone dans une solution HCl 1M (a) et HCl 1M + 1,8g/L (b) de l’HESO en fonction du temps d’immersion.

La figure V-10a, montre l'apparition d'une seule boucle capacitive à tous les temps d'immersion. Le diamètre de ces boucles décroît légèrement avec l'accroissement du temps d'immersion dans HCl M seule.

La figure V-10 illustre les diagrammes de Nyquist à différents temps d'immersion en présence de l'inhibiteur. Nous constatons, à tous les temps d'immersion testés, l'apparition d'une seule boucle capacitive. Ce qui peut être attribuée au transfert de charge. Nous notons aussi que la diminution du diamètre de ces boucles est plus importante que celle de la solution.

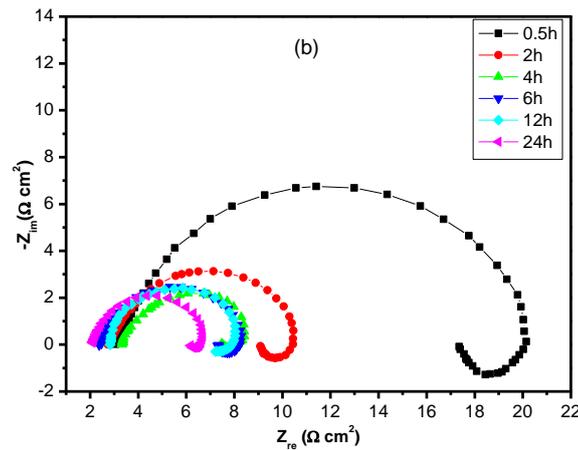


Figure V. 11: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans une solution 0,5M H_2SO_4 (a) et 0,5M H_2SO_4 + 1,8g/L (b) de l'HESO en fonction du temps d'immersion.

Les figures V-11 a et V-11 b représentent les diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans l'acide sulfurique seul et en présence de la concentration optimum de l'HESO.

D'après la figure V-11 a, nous remarquons que les diagrammes sont sous forme d'une demi-boucle capacitive non parfaite à haute fréquence, et une boucle inductive à basse fréquence. Les mêmes remarques ont été observées lorsqu'on ajoute la concentration optimum de l'inhibiteur testé dans les différents temps d'immersion étudiés. De plus, le diamètre de ces demi-boucles diminue avec l'augmentation du temps d'immersion dans les solutions inhibées et non inhibées.

Un bon ajustement des diagrammes d'impédance a été trouvé à l'aide de circuits électriques équivalents illustrés dans la figure V-12.

Tableau V. 5: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M seule et en présence de 1,8 g/L d'HESO.

	Temps (h)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$10^4 Q_{tc}$ ($\Omega \cdot 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-n}$)	n_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	E_{Rt} (%)
HCl 1M	0,5	0,83	27,37	2,381	0,859	104,81	-
	2	0,44	20,85	5,168	0,748	112,50	
	4	0,44	16,15	3,263	0,841	121,30	-
	6	0,44	15,41	3,562	0,839	131,29	-
	12	0,44	15,29	4,337	0,820	145,18	-
	24	0,45	13,03	5,472	0,818	182,84	-
HCl 1M + 1,8g/L HESO	0,5	1,13	126	1,259	0,7948	66,12	78,28
	2	0,99	118	1,634	0,7926	74,28	82,33
	4	0,94	110	2,293	0,8042	81,42	85,32
	6	1,05	94,89	1,866	0,8122	107,99	83,76
	12	0,85	65,42	5,558	0,7753	224,60	76,62
	24	1,03	38,22	11,75	0,7514	256,61	65,91

D'après le tableau V-5 des valeurs électrochimiques, il est clair que la résistance de transfert de charge (R_{tc}) diminue avec l'augmentation de temps d'immersion. Par contre la capacité de double couche (C_{dc}) augmente.

Par ailleurs, l'efficacité inhibitrice reste relativement stable jusqu'à 12h d'immersion, et baisse par la suite pour atteindre une valeur de 65,91% à 24H d'immersion. Ces résultats confirment la stabilité de notre inhibiteur (HESO), et montrent clairement qu'il peut être utilisé comme inhibiteur temporaire de corrosion de l'acier au carbone en milieu acide HCl 1M.

Tableau V. 6: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone dans H₂SO₄(0,5 M) seule et en présence de 1,8 g/L d'HESO

	Temps (h)	R _s (Ω.cm ²)	R _{tc} (Ω.cm ²)	R _L (Ω.cm ²)	R _p (Ω.cm ²)	10 ⁴ .Q (Ω ⁻¹ .s ⁿ .cm ⁻²)	C _{dc} (μF.cm ⁻²)	n	10 ⁻³ L (H cm ²)	IE %
H₂SO₄ 0,5M	0,5	3,74	4,36	0,87	5,23	1,015	24,26	0,840	0,055	-
	2	3,47	3,38	0,99	4,38	2,317	42,38	0,802	0,042	-
	4	2,89	3,29	0,80	4,10	4,147	71,27	0,783	0,023	-
	6	3,55	3,16	0,74	3,90	5,875	88,33	0,762	0,014	-
	12	3,02	3,31	0,19	3,50	8,169	101,92	0,737	0,003	-
	24	3,24	2,79	0,58	3,37	1,015	135,58	0,840	0,002	-
H₂SO₄ 0,5M + 1,8g/L HESO	0,5	3,03	14,45	3,302	17,75	2,776	92,57	0,8287	312,70	87,44
	2	2,82	6,279	1,914	8,193	3,347	101,19	0,8314	84,4	46,54
	4	2,82	4,517	2,169	6,686	10,115	227,61	0,7701	47,4	38,68
	6	2,40	4,962	1,233	6,195	6,970	275,17	0,8542	71,7	37,05
	12	15,06	4,519	0,952	5,472	7,206	306,88	0,8764	87,9	36,04
	24	2,10	4,056	0,911	4,967	8,171	353,13	0,8878	11,5	32,15

L'examen du tableau V-6 montre que la résistance de polarisation (R_p) en absence et en présence de l'inhibiteur baisse avec l'accroissement du temps d'immersion. Cette diminution s'accompagne d'une augmentation de C_{dc}

L'augmentation de la capacité de double couche est probablement associée à la diminution de l'épaisseur du dépôt organique selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{e} S$$

Où e est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ε₀ est la permittivité du milieu et ε est la constante diélectrique.

Lorsque le temps d'immersion augmente, l'induction (L) diminue et l'efficacité augmente. L'accroissement de cette dernière peut être due au déplacement des molécules d'eau

par les anions de l'acide sulfurique et l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique, diminuant ainsi la vitesse de la réaction de dissolution.

IV. EFFET DE LA TEMPERATURE

L'augmentation de la température dans les milieux corrosifs est un facteur qui peut modifier le taux d'inhibition. Pour cela, nous avons effectué des tests électrochimiques (PDP et SIE) sur l'acier au carbone dans HCl (1M) et H₂SO₄ (0,5M) sans et avec addition de l'HESO à différentes températures (303 K, 313 K, 323 K et 333 K).

Cette étude nous a permis de déterminer les énergies d'activation, les enthalpies et les entropies d'activation du processus de corrosion, et par conséquent, nous a renseigné sur le mécanisme d'inhibition.

IV.1. Etude de l'effet de la température par spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'effet de la température sur l'efficacité d'inhibition de l'HESO a été étudié par la méthode spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans une gamme de température allant de 303 à 333 K (figures V-12 et V-13). Les données expérimentales de l'impédance de l'électrode en acier au carbone ont été simulées par les modèles de l'interface déjà utilisé précédemment (figure V-7).

Les circuits équivalents proposés (figure V-7) pourraient raisonnablement représenter les caractéristiques de l'interface métal / solution liées au processus de corrosion de l'acier dans un inhibiteur contenant une solution acide.

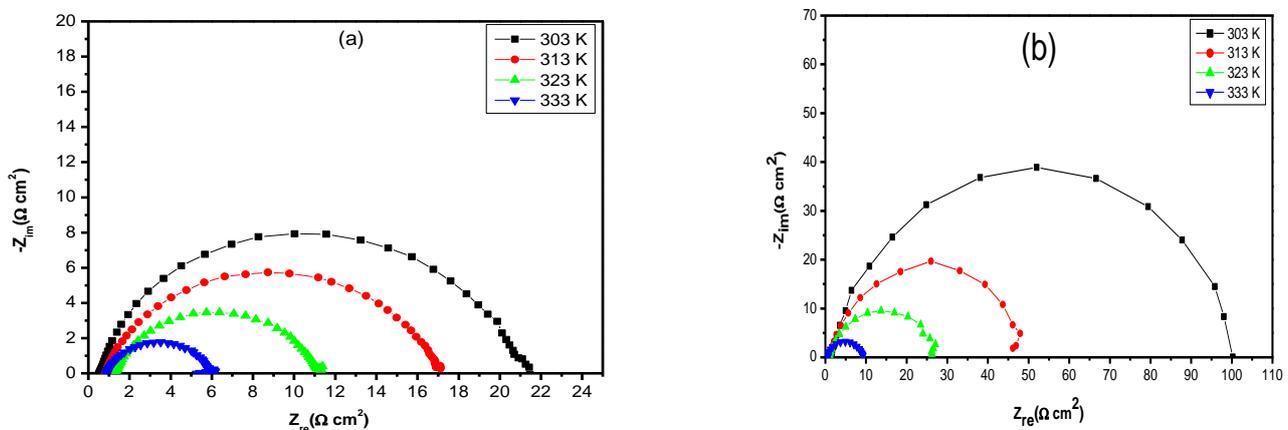


Figure V. 12: Représentation Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M (a) et HCl 1M +1.8g/L(b) à différentes températures.

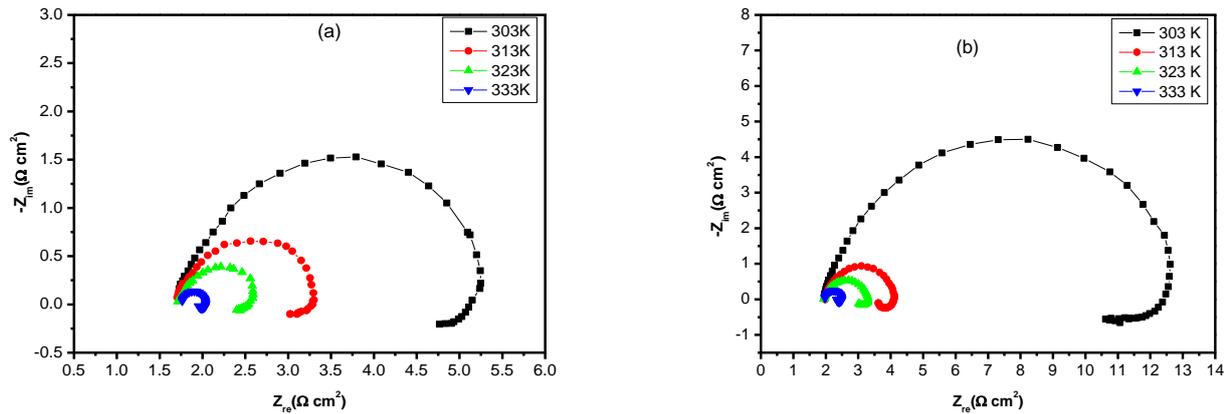


Figure V. 13: Représentation Nyquist de l'acier au carbone dans H_2SO_4 (0,5M) (a) et H_2SO_4 (0,5M)+1.8g/L(b) à différentes températures.

À partir de la figure V-12, on voit bien que les diagrammes de l'impédance en absence et en présence de la concentration optimum de l'inhibiteur (HCl 1M+ 1,8g/L de l'HESO) présentent une seule boucle capacitive, due à la formation du film à toutes les températures étudiées (303 - 333 K).

Les diagrammes d'impédance obtenus dans H_2SO_4 (0,5M) en absence et en présence de 1,8g/L (figure V-13) ont la même allure. Ils présentent une seule boucle à haute fréquence, montrant qu'il s'agit d'un processus sous contrôle de transfert de charge, et une boucle inductive à basse fréquence, due probablement au processus de relaxation des espèces adsorbées sur l'électrode (acier au carbone) aux différentes températures étudiées.

Les représentations de Nyquist (figures V-12 et V-13) montrent que l'augmentation de la température entraîne une diminution des diamètres boucles et cela dans les solutions inhibées et non inhibées.

Les différents paramètres de corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence de la concentration optimum de l'HESO dans les milieux HCl (1M) et H_2SO_4 (0,5M) sont listés dans les tableaux V-7 et V-8. Les données obtenues suggèrent que l'HESO est adsorbé sur la surface de l'acier à toutes les températures étudiées.

Tableau V. 7: Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier au carbone dans HCl (1M) sans et avec addition de 1,8g/L de l'HESO à différentes températures après 30 min d'immersion.

	Température (K)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$10^4 A$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	N	C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	IE (%)	θ
HCl 1M	303	0,57	20,00	2,450	0,8509	96,721	-	-
	313	0,82	16,14	6,47	0,8151	229,88	-	-
	323	1,30	9,81	5,34	0,8779	257,260	-	-
	333	0,90	5,01	8,602	0,8221	264,66	-	-
HCl 1M + HESO	303	1,27	100,00	1,11	0,8840	61,73	80,00	0,8000
	313	0,89	48,14	1,946	0,8346	67,22	66,49	0,6649
	323	0,92	25,84	1,837	0,8285	80,89	62,04	0,6204
	333	0,54	8,47	2,871	0,8661	113,23	40,91	0,4091

Tableau V. 8: Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier au carbone dans H_2SO_4 (0,5M) seule et avec addition de 1,8g/L de l'HESO à différentes températures après 60 min d'immersion.

	Température (K)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_L ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	$10^4 A$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	n	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$10^{-3}L$ (H cm^2)	IE (%)	θ
H_2SO_4 0,5M	303	1,698	3,122	0,780	3,902	0,999	0,8585	27,39	0,746	-	-
	313	1,705	1,388	0,337	1,725	1,986	0,8776	65,47	3,791	-	-
	323	1,743	0,610	0,197	0,808	2,961	0,8611	98,86	6,111	-	-
	333	1,759	0,265	0,076	0,342	3,991	0,8786	116,67	0,043	-	-
H_2SO_4 0,5M + HESO	303	1,24	9,040	2,05	11,09	0,05	0,869	16,15	0,213	64,83	0,6483
	313	3,02	2,756	1,139	3,885	0,301	0,8256	72,28	0,056	58,29	0,5829
	323	1,95	1,025	0,360	1,385	0,423	0,8164	79,33	0,006	41,66	0,4166
	333	1,77	0,374	0,144	0,518	0,615	0,8078	90,54	0,005	34,01	0,3401

Les tableaux V-7 et V-8 montrent que, l'élévation de la température entraîne une diminution des valeurs de R_p et une augmentation de la C_{dc} . Ceci est dû, d'une part, à l'augmentation du taux de dissolution du métal et d'autre part à la désorption de l'inhibiteur et donc une diminution du degré de couverture de surface (θ).

Les valeurs de n et $IE_{EIS}\%$ diminuent avec l'accroissement de la température, dans le cas des solutions inhibées et non inhibées, ce qui indique que la surface a été affectée par l'augmentation de la température. Les valeurs des éléments inductifs (R_L et L) connaissent aussi un abaissement dans le milieu sulfurique, avec l'augmentation de la température.

IV.2. Etude de l'effet de la température par la méthode potentiodynamique de polarisation

Les Figures V-14 et V-15 regroupent les tracés des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans les deux milieux testés (HCl 1M et H_2SO_4 0,5M) en absence et en présence de la concentration 1,8g/L de l'HESO à différentes températures.

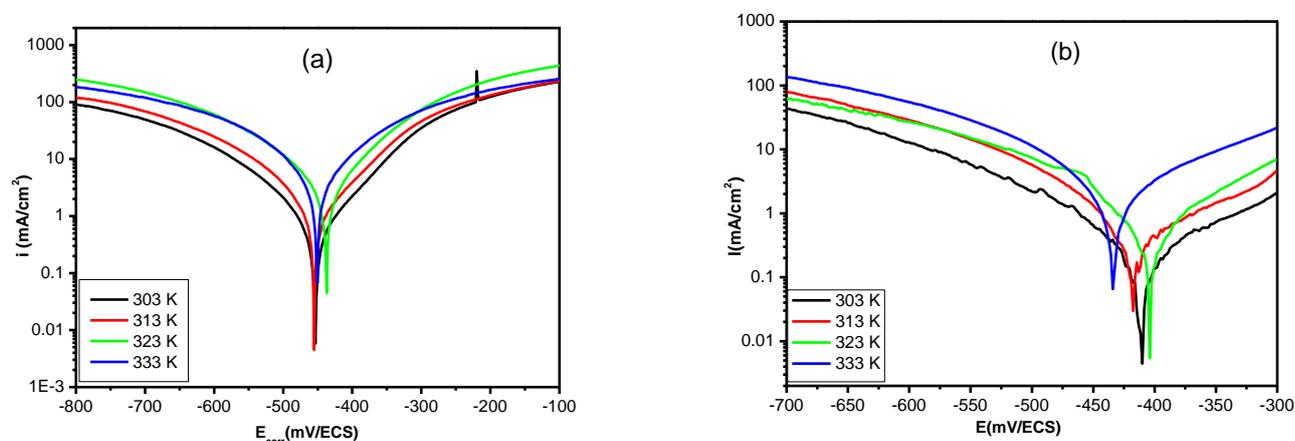


Figure V. 14: Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en l'absence (a) et en présence de 1,8g/L de l'EMSO (b).

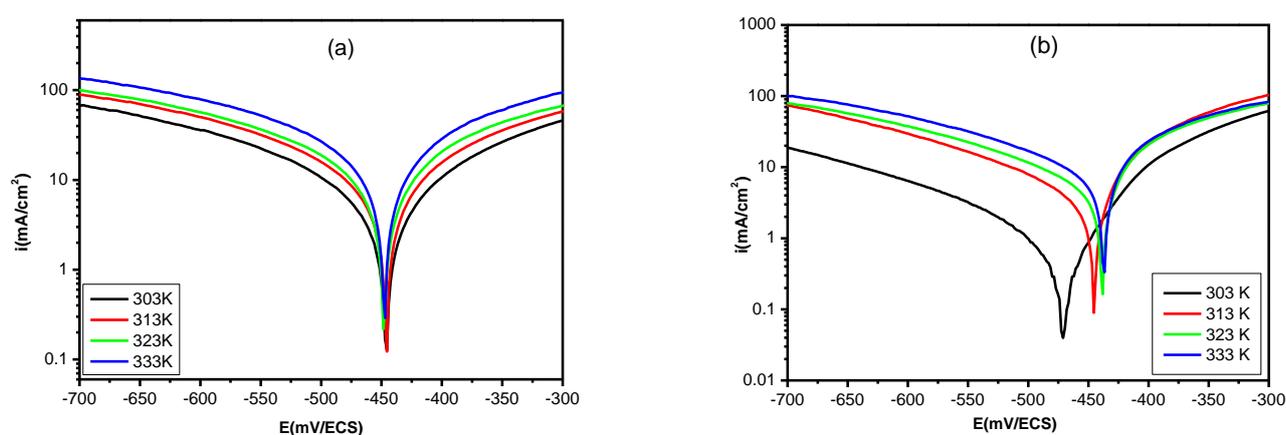


Figure V. 15: Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu H_2SO_4 (0,5M) en l'absence (a) et en présence de 1,8g/L de l'HESO (b).

On observe un comportement similaire pour toutes les solutions étudiées :

- ❖ Lorsque la température augmente les potentiels de corrosion se déplacent légèrement et les densités de courant anodique et cathodique s'accroît
- ❖ Le domaine cathodique présente des droites linéaires et parallèles, ce qui indique que le mécanisme d'action est indépendant de la température.

Tableau V. 9: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone en milieu HCl (1M) et HCl (1M) + 1,8g/L de HESO.

Conc. (g/L)	Température (K)	E_{corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	IE_{Tafel} (%)	θ
HCl 1M	303	-456	472	—	-
	313	-484	704	—	-
	323	-426	810	—	-
	333	-422	962	—	-
HCl 1M + 1,8g/L de HESO	303	-413	81	82,84	0,8284
	313	-422	138	80,39	0,8039
	323	-407	212	73,83	0,7383
	333	-437	279	70,99	0,7099

Tableau V. 10: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone en milieu $H_2SO_4(0,5M)$ et $H_2SO_4(0,5M)$ + 1,8g/L de HESO.

	Température (K)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	IE_{Tafel} (%)	θ
H ₂ SO ₄ 0,5M	303	445	4632	-	-
	313	449	5092	-	-
	323	451	6841	-	-
	333	451	9546	-	-
H ₂ SO ₄ 0,5M +1,8 g/L HESO	303	471	1797	61,20	0,6120
	313	455	2360	53,65	0,5365
	323	462	4264	37,67	0,3767
	333	463	6853	28,21	0,2821

L'analyse des tableaux V-9 et V-10 montre que les densités du courant de corrosion (I_{corr}) augmentent au fur et à mesure que la température augmente. Cette variation reste plus

importante dans les solutions non inhibées. On constate également que l'efficacité inhibitrice passe de 82% à 303 K à 62 % à 333 K pour le milieu HCl (1M) et passe de 62% à 303K à 28% à 333 K en milieu H₂SO₄ (0,5M). Ces résultats montrent que l'huile essentielle de la substance végétale étudiée perd ses propriétés inhibitrices dès que la température augmente en milieu sulfurique.

L'efficacité inhibitrice calculée à partir de l'étude de spectroscopie d'impédance électrochimique, montre la même tendance que celle obtenue à partir des mesures de polarisation.

IV.3. Les paramètres thermodynamiques d'activation :

Les résultats issus de l'effet de la température sur la densité de courant par la méthode PDP de corrosion nous permettent d'explorer l'énergie d'activation du processus de corrosion et les paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'HESO.

La réaction de corrosion peut être considérée comme un processus de type Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation apparentes à partir de la relation d'Arrhenius :

$$I_{\text{corr}} = K \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

où E_a est l'énergie de corrosion d'activation apparente, T est la température absolue, k est la constante pré-exponentielle d'Arrhenius et R est la constante de gaz parfait. Cette équation peut être utilisée pour calculer les valeurs E_a de la réaction de corrosion sans et avec HESO.

La variation de $\ln(I_{\text{corr}})$ en fonction de $(1000/T)$ se présente sous formes de droites (figures V-16a et V-16b).

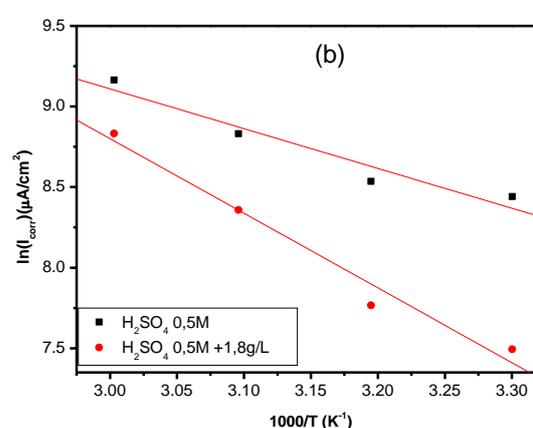
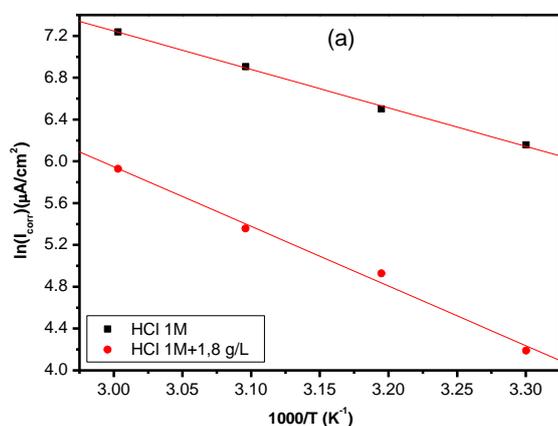


Figure V. 16: Droites d'Arrhenius de l'acier au carbone en milieu HCl (1M) (a) et H₂SO₄ (0,5M) (b) sans et avec addition de 1,8g/L de HESO.

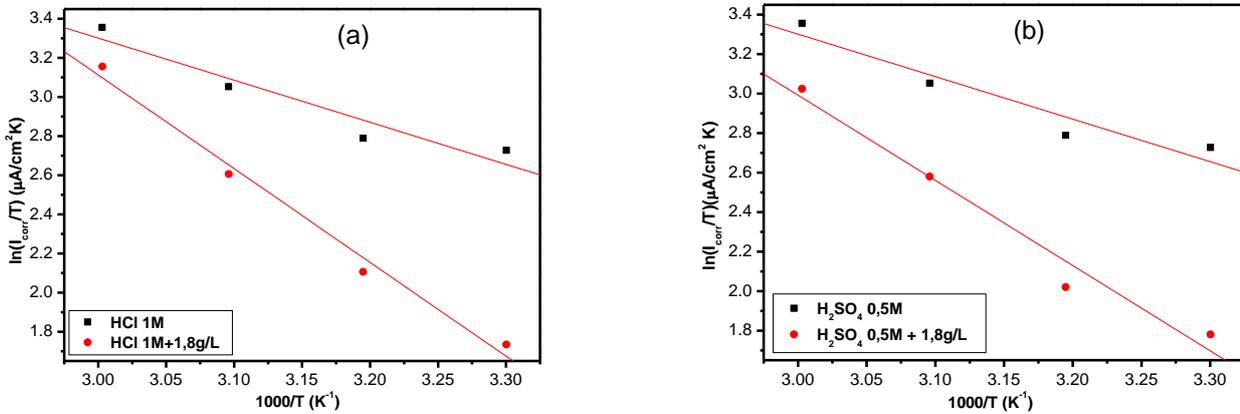


Figure V. 17: Variation de $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ de l'acier au carbone en milieu et HCl (1M) (a) et H₂SO₄(0,5M) (b) sans et avec addition de 1,8g/L de l'HESO.

Tableau V. 11: Paramètres d'activation de l'acier au carbone en milieu HCl (1M) et H₂SO₄ (0,5M) sans et avec addition 1,8 g/L de HESO.

Solution	E_a (KJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (KJ mol ⁻¹)	ΔS_a° (J mol ⁻¹)
HCl (1M)	30,57	16,57	-140,65
HCl (1M) + 1,8g/L HESO	47,44	39,86	-95,64
H ₂ SO ₄ (0,5M)	20,54	17,89	-116,40
H ₂ SO ₄ (0,5M) + 1,8g/L HESO	38,49	35,83	-85,58

Afin d'accéder aux caractéristiques thermodynamiques d'activation, l'enthalpie (ΔH_a°) et l'entropie d'activation (ΔS_a°), nous avons utilisé l'équation de transition d'Arrhenius [34] :

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

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

Les variations de $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température absolue sont sous forme de droites (figures V-17a et V-17b) dont la pente est $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et l'intersection avec l'axe des

ordonnées est $\ln\left(\frac{R}{N_h}\right) + \frac{\Delta S_a^\circ}{R}$. À partir de ces relations nous avons calculé les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° .

L'examen approfondi des données du tableau V-11 a révélé que :

- ❖ La valeur d' E_a de la solution inhibée est supérieure à celle de la solution de HCl (1 M) et H_2SO_4 (0,5M). Cet effet peut être attribué à l'adsorption physique [35], et à une diminution de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface en acier au carbone avec l'augmentation de la température. La présence des ions chlorures et sulfates dans les solutions, provoquent une forte adsorption sur les surfaces métalliques. Ces ions facilitent l'adsorption physique des cations de l'inhibiteur et forment ainsi une couche adsorbée plus compacte.
- ❖ Le signe positif de ΔH_a° reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier au carbone, suggérant que la dissolution du métal en présence de l'inhibiteur est lente [35].
- ❖ les valeurs de l'entropie d'activation (ΔS_a°) augmentent en présence de l'huile essentielle de la substance végétale. Cela est probablement due à l'augmentation du désordre [36].
- ❖ L'accroissement des valeurs de E_a et ΔH_a° dans la solution inhibée suggèrent que la barrière d'énergie de la réaction de corrosion augmente en présence de la concentration optimum de l'inhibiteur (1,8g/L de l'HESO). Cela signifie que l'augmentation de l' E_a après l'ajout de l'inhibiteur sera davantage dégagée des sites actifs de la surface [37].

V. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION :

Les isothermes d'adsorption permettent de comprendre le mécanisme des réactions organo électrochimiques [38]. Pour obtenir l'isotherme d'adsorption, les valeurs de taux de recouvrement (θ) relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doivent être calculées.

Le taux de recouvrement (θ) peut être obtenu par l'étude PDP comme suit [38]:

$$\theta = \frac{I_{\text{corr}}^\circ - I_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{I_{\text{corr}}^\circ}$$

Où I_{corr}° et $I_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ sont respectivement la densité de courant sans et avec inhibiteur.

Afin de déterminer l'isotherme d'adsorption le plus convenable nous avons testé les isothermes de Langmuir (figure V-18), Temkin (figure V-19) et Frumkin (figure V-20) dans les deux milieux HCl (1M) et H₂SO₄(0,5M).

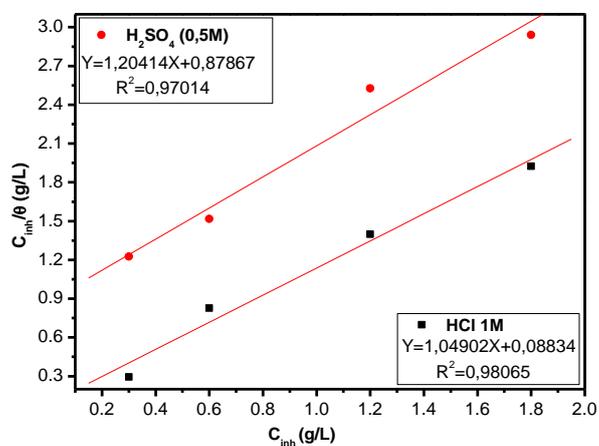


Figure V. 18: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'HESO sur la surface de l'acier au carbone à 303 K.

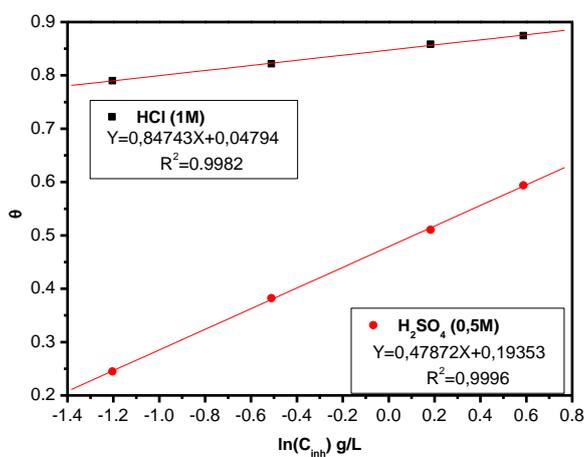


Figure V. 19: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'HESO sur la surface de l'acier au carbone à 303 K.

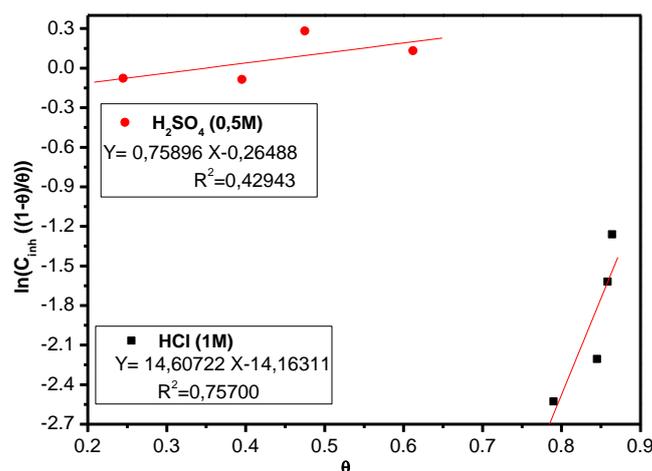


Figure V. 20: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'HESO sur la surface de l'acier au carbone à 303 K.

Les formules mathématiques de ces isothermes incluent, le taux de recouvrement (θ) qui est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

Isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}}$$

Isotherme d'adsorption de Temkin :

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh}$$

Isotherme d'adsorption de Frumkin :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta) = KC_{inh}$$

où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption, K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Tableau V. 12: Coefficients de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à une température de 30°C.

	Isotherme de Langmuir R^2	Isotherme de Temkin R^2	Isotherme de Frumkin R^2
H₂SO₄(0,5M) + 1,8g/L HESO	0,98065	0,99820	0,75700
HCl (1M)+ 1,8g/L HESO	0,97014	0,9998	0,42943

Les tracés de la variation du θ en fonction de $\ln(C_{inh})$ en inhibiteur donnent une ligne droite dans l'acide sulfurique et chlorhydrique démontrant que l'adsorption des composés organiques de l'HESO sur la surface de l'acier au carbone obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin (figure V-19).

D'après le tableau V-12, l'isotherme de Temkin présente des valeurs de coefficient de corrélation très proche de 1 ($R^2 = 0,9998$ (HCl 1M) et $R^2 = 0,99820$ (H₂SO₄ 0,5M)), ce qui confirme la validité de cette approche. Il est très important de noter que la discussion du comportement d'isotherme d'adsorption utilisant des huiles essentielles de produits naturels comme inhibiteurs en termes d'énergie libre standard de la valeur d'adsorption n'est pas possible car la masse moléculaire des composants n'est pas connue. Certains auteurs ont noté la même limitation dans leur étude sur la corrosion acide avec un extrait et des huiles végétales [39-41].

VI. ANALYSES DE SURFACE :

VI.1. Analyses de surface par microscope électronique à balayage :

Les observations au MEB ont été portées sur des échantillons d'acier au carbone après 6h d'immersion à température ambiante dans HCl 1M seul et avec addition de 1,8 g/L de HESO (figures V-21a et V-21b). D'après la figure V-21a nous remarquons après l'immersion de l'acier au carbone, dans la solution agressive seule, que ce dernier est fortement endommagé avec présence de quelques piqûres.

La figure V-21b, montre une surface lisse en présence de 1,8 g/L de l'HESO dans la solution HCl 1M, par comparaison avec les images obtenues sans inhibiteur. Ceci est dû à la formation d'une couche adsorbée de l'HESO sur la surface de l'acier au carbone. Ces observations montrent que les composés organiques de l'huile essentielle empêchent la corrosion de l'acier au carbone.

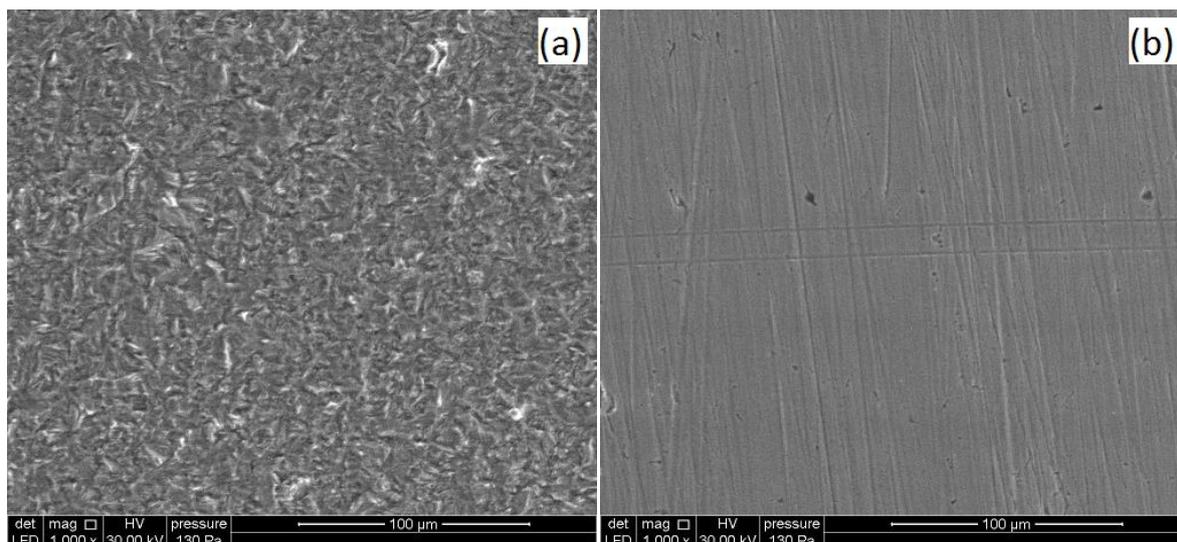


Figure V. 21: Morphologies de la surface de l'acier au carbone avant après 6h d'immersion dans : HCl 1M (a) et HCl 1M + 1,8g/L d'EHSO (b),

VI.2. Analyses de surface par XPS :

Afin de déterminer la composition chimique du film inhibiteur organique et pour mieux comprendre les mécanismes d'inhibition d'HESO sur l'acier au carbone, nous avons effectué des analyses de surface par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) sur une électrode d'acier au carbone après 6h d'immersion dans l'électrolyte (HCl 1 M en présence de 1,8 g/L de l'HESO). Les analyses ont été effectuées sur ESCALAB 220 XL Scientific Spectrometer, utilisant une source raie Al K α (1486,6 eV). L'électrode est retirée du milieu corrosif, rincée à l'eau distillée puis nettoyée et dégraissée dans l'éthanol sous ultrasons et finalement séchée.

VI.2.1. Détermination des états d'oxydation du fer :

Dans le but de déterminer les différentes formes chimiques des différents éléments, il est nécessaire de procéder à un traitement mathématique des résultats (peak fitting). Le spectre de Fe2p est représenté sur la figure V-22. Les résultats des énergies de liaison (eV), intensité relative et leur affectation sont regroupés dans le tableau V-13.

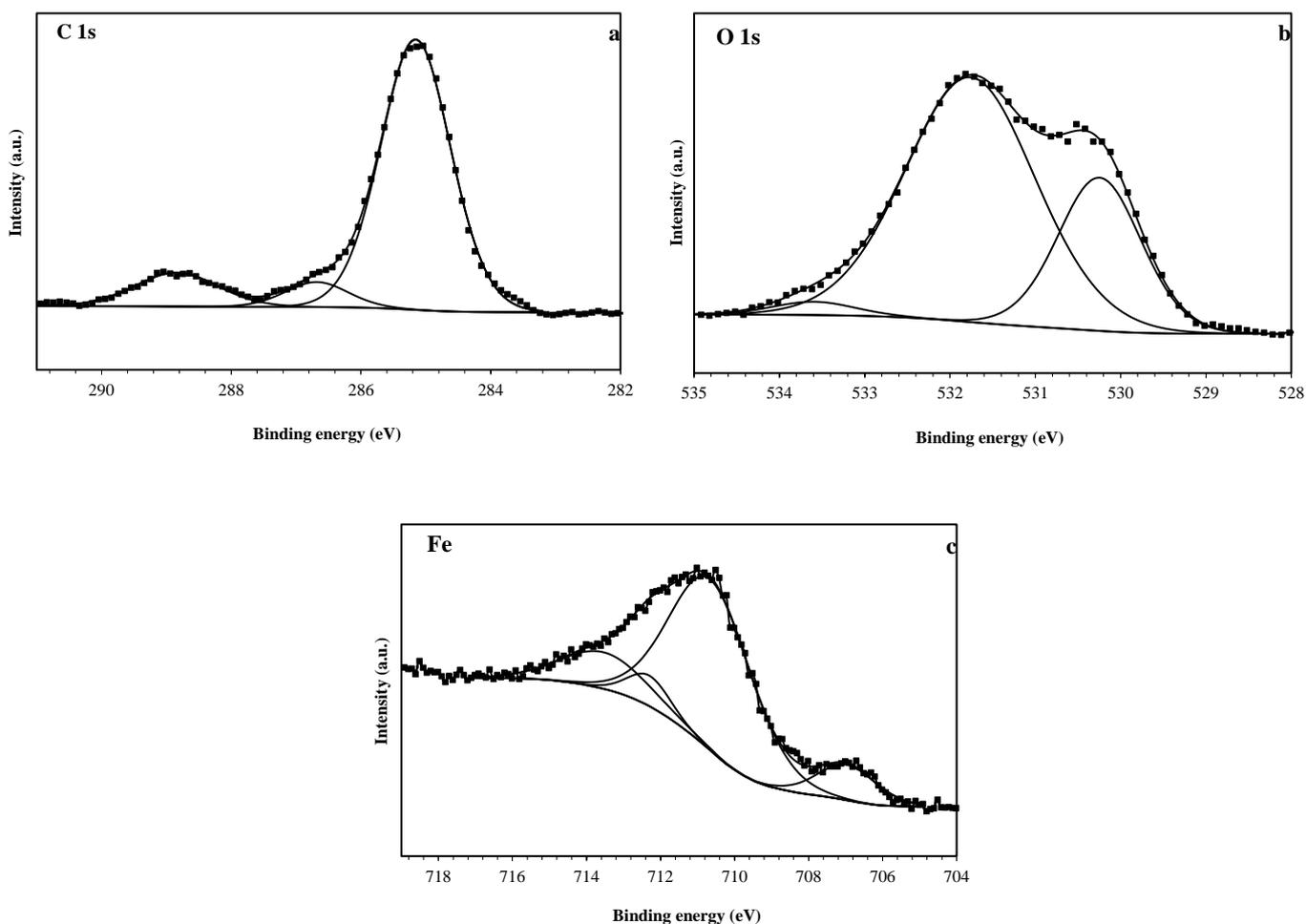


Figure V. 22: Spectres XPS du niveau de cœur Fe 2p_{3/2}, O 1s et C 1s de l'acier au carbone en présence d'HESO.

Tableau V. 13: Energies de liaison (eV), intensité relative et leur affectation pour les principales lignes de noyau observées pour la surface de l'acier au carbone traité à l'HESO.

C 1s		O 1s		Fe 2p _{3/2}	
Position (eV)	Attribution	Position (eV)	Attribution	Position (eV)	Attribution
285.2 (81.2%)	C–C / C=C / C–H	530.2 (27.9%)	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄	706.9 (10.2%)	Fe ⁰
286.7 (6.8 %)	C–O / C=O	531.8 (69.7%)	FeOOH / >O	710.6 (68.2%)	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄ / FeOOH
288.8 (12.0 %)	C=O / C ⁺ –O	533.6 (2.4%)	H ₂ O adsorbé/ C=O	712.3 (6.5%)	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄ / FeOOH
—	—	—	—	713.5 (15.1%)	Satellite of Fe(III) / FeCl ₃

La décomposition du spectre du niveau de cœur Fe 2p_{3/2} en contributions élémentaires met en évidence quatre pics (figure V-22). Le premier pic, centré sur une énergie de liaison de 706,9 eV, est caractéristique du fer à l'état métallique (Fe⁰) [42]. La deuxième et la troisième contribution à 710,7 et 712,8 eV correspondent respectivement au pic principal et au pic satellite du fer au degré d'oxydation +III (Fe³⁺ dans Fe₂O₃, Fe₃O₄ et/ou FeOOH) [43-45]. Le dernier pic à 713,5 eV peut être attribué en partie au satellite du fer au degré d'oxydation +III et en partie liée à la présence d'une faible concentration de FeCl₃ sur la surface de l'acier en raison de l'environnement de test.

VI.2.2. Analyse des pics de l'oxygène

Le spectre de l'oxygène O1s obtenu après 6 h d'immersion dans la solution corrosive en présence de l'HESO présenté sur la figure V-22, montre la présence de trois pics. Le premier, à une énergie de liaison de 530,2 eV, associé à O²⁻ et en principe pourrait être lié à des atomes d'oxygène liés aux oxydes ferriques [46]. Le deuxième pic (situé à environ 531,8 eV) est le composant le plus intense et est attribuable à l'OH⁻ des oxydes de fer hydratés, tel que FeOOH [46]. Le troisième pic à 533,5 eV peut être associé à la présence d'oxygène dans l'eau adsorbée [47].

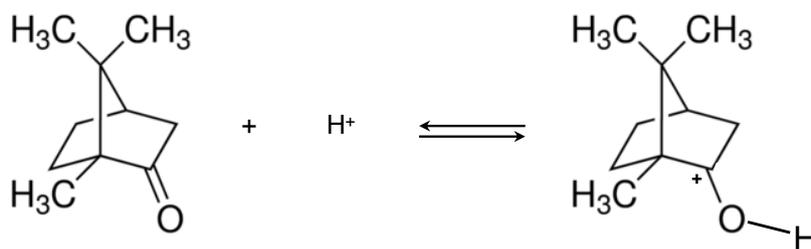
Les signaux à 531,8 eV et 533,6 eV peuvent également être attribués à l'oxygène doublement lié au carbone (C=O) et à l'oxygène à liaison unique (-O-) dans C-O, qui sont présents dans les terpènes oxygénés d'HESO [48, 49].

En effet, la plus grande contribution est l'oxygène à double liaison (=O) présent dans différents constituants de l'HESO comme le camphre (36,1%), Thujone (23,2%), tandis que l'oxygène à liaison unique est la forme principale la moins abondante présent dans 1,8-cinéole (11%), globulol (6%), manool (3,6%), etc.... La présence de ces pics démontre que les molécules d'huile essentielle de *Salvia Officinale* (SO) sont adsorbées sur la surface de l'acier.

VI.2.3. Analyse des pics de carbone

Le spectre C 1s peut être décomposé en trois pics avec des intensités différentes. Le premier et le plus intense, à 285,2 eV, est attribué principalement aux liaisons C-C, C=C et C-H liées aux différents constituants de SO et à la présence d'hydrocarbures contaminants [50,51]. Le deuxième pic à 286,7 eV peut être associé à la présence des groupes C-O et C=O dans les dérivés de terpène oxygénés de l'HESO [52]. Le dernier composant à l'énergie de liaison élevée (288,8 eV) peut également être associé à la présence de groupes de type carbonyle et/ou probablement à cause de l'atome de carbone du C + -O [51] résultant de la protonation des

molécules de terpène oxygéné dans HCl 1 M comme indiqué dans le schéma suivant dans le cas du camphre.



Les résultats obtenus par les analyses XPS supportent la présence des fortes interactions entre l'inhibiteur de l'huile essentielle de *Salvia Officinale* (HESO) et la surface de l'acier au carbone. L'addition de l'HESO dans la solution agressive favorise la formation d'une couche d'oxyde stable et insoluble (Fe_2O_3 , FeOOH) qui améliore la résistance de l'acier au carbone à la corrosion en milieu acide. Ainsi, l'HESO peut être considérée comme un bon inhibiteur pour la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu d'acide chlorhydrique.

VII. ETUDE THEORIQUE

VII.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [53-55]. Cette partie a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques des différents constituants de notre HESO afin d'identifier le composé le plus réactif et mettre ainsi une relation entre la structure moléculaire de ces composés et l'efficacité inhibitrice (EI (%)).

Les énergies d'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (E_{HOMO}) et d'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie (E_{LUMO}) sont des paramètres de chimie quantique très populaires. Ces orbitales, appelées aussi orbitales frontières, déterminent la façon dont les molécules interagissent avec d'autres espèces. L'HOMO, traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette orbitale moléculaire (OM) est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons [56]. L'orbitale moléculaire LUMO traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons [57]. L'énergie de l'HOMO (E_{HOMO}) est directement liée au potentiel d'ionisation et l'énergie de la LUMO (E_{LUMO}) est directement liée à l'affinité électronique. La différence d'énergie entre l'HOMO et LUMO

($\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$) est un paramètre important pour la compréhension de la réactivité des molécules; un écart énergétique faible implique une grande réactivité de la molécule dans des interactions chimiques [58]. Les structures moléculaires optimisées avec un minimum d'énergie et la distribution des orbitales HOMO et LUMO des composés sont données dans la figure V-23. Les densités d'électrons HOMO et LUMO des quatre composés sont réparties presque sur toute la molécule et essentiellement les sites réactifs tel que les atomes d'oxygènes. Ceci implique que les molécules de l'HESO ont des tendances élevées de donner et d'accepter des électrons aux orbitales vacantes du métal en utilisant les centres riches en électrons.

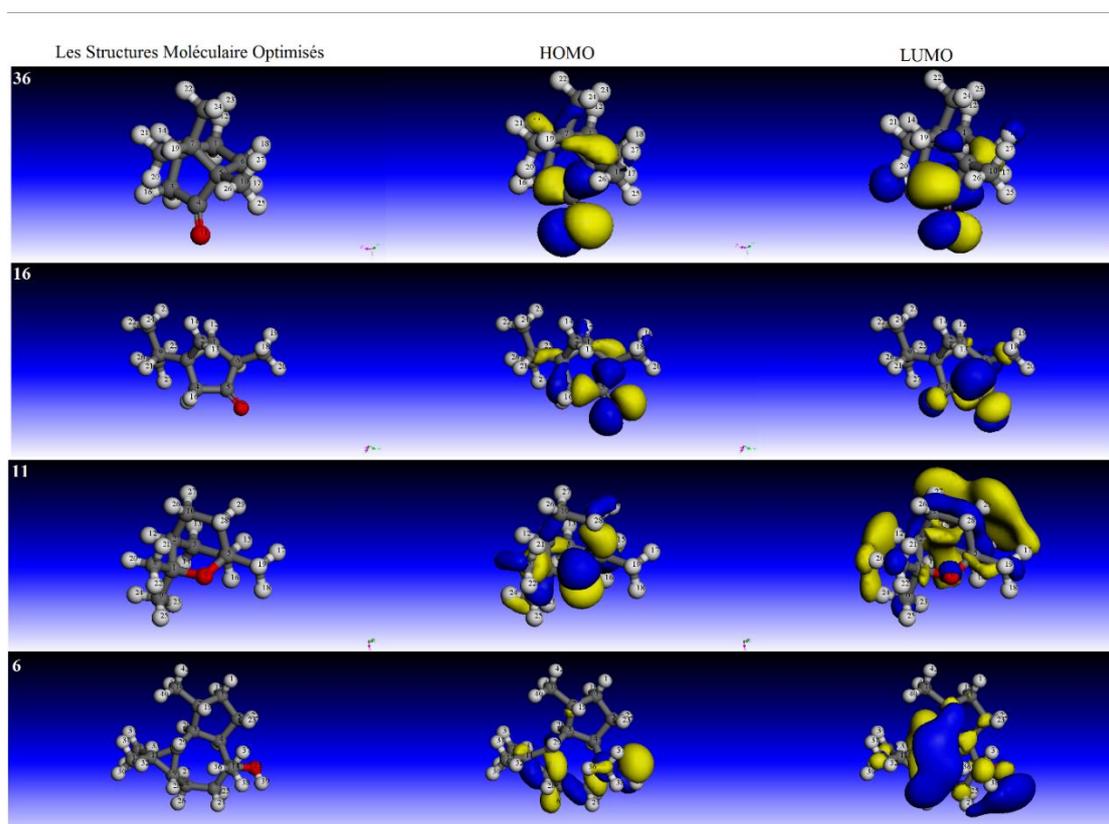


Figure V. 23: Les structures optimisées et les répartitions des densités HOMO et LUMO des constituants étudiés

Les indices chimiques quantiques à savoir, E_{LUMO} , E_{HOMO} , ΔE et la fraction des électrons transférés de l'inhibiteur à la surface du métal (ΔN) sont rassemblés dans le tableau V-14. Les valeurs de ΔE suivent l'ordre suivant : $36 < 16 < 11 < 6$, ce qui signifie que la molécule 36 est facile à s'adsorber à la surface métallique et augmente ainsi son efficacité inhibitrice. Comme le montre le tableau V-14, l' E_{LUMO} diminue dans l'ordre de $36 < 16 < 11 < 6$, indiquant que les composés acceptent les électrons de la surface du métal suivant le même ordre. On peut voir

aussi que l'ordre de ΔE ne correspond pas aux énergies HOMO. Cela suggère qu'il existe une interaction complexe entre la surface du métal et les composés de l'HESO [59].

Selon le théorème de Koopmans [60] le potentiel d'ionisation I et l'affinité électronique A peuvent être exprimés comme suit :

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad A = -E_{\text{LUMO}}$$

Lorsque les valeurs de I et A sont connus, on peut déterminer au moyen des expressions suivantes les valeurs d'électronégativité absolue χ et la dureté absolue η :

$$\chi = \frac{A + I}{2} \quad \eta = \frac{I - A}{2}$$

De plus, pour une réaction de deux systèmes ayant des électronégativités différentes, le flux électronique se produira à partir de la molécule avec l'électronégativité inférieure (l'inhibiteur organique) vers celui de plus forte valeur (de surface métallique), jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient identiques [61]. La fraction d'électrons transférés (ΔN) à partir de la molécule d'inhibiteur à l'atome métallique a été calculée selon l'équation suivante [61] :

$$\Delta N = \frac{\phi - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})}$$

Où ϕ et χ_{inh} désignent, respectivement, la fonction de travail et l'électronégativité absolue de la molécule de l'inhibiteur et η_{Fe} , η_{inh} la dureté absolue de Fe et de la molécule d'inhibiteur. Le calcul de la valeur ΔN est plus appropriée par l'utilisation de la fonction de travail (ϕ). Pour cette raison, pour mesurer la valeur de ΔN plus spécifiquement, le paramètre χ_{Fe} est remplacé par ϕ . A partir des calculs DFT, la valeur obtenue de ϕ est 4.82 eV pour la surface Fe (110) [63,64]. La dureté globale de Fe est égale à 0, en supposant que pour une masse métallique $I = A$, car ils sont plus doux que les atomes métalliques neutres [65]. Les valeurs de ΔN présentent le transfert d'électrons de la molécule à la surface métallique si $\Delta N > 0$ et de la surface métallique à une molécule si $\Delta N < 0$. Dans cette étude, les quatre composés ont présenté des valeurs de $\Delta N > 0$ et par conséquent les molécules d'inhibiteurs sont des donneurs d'électrons et la surface métallique est un accepteur.

Les résultats du calcul théorique indiquent que le composé 36a la plus grande aptitude à donner et d'accepter des électrons.

Tableau V. 14: Les indices chimiques quantiques calculés pour les constituants de l'HESO.

Molécules	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	ΔN_{110}
36	-5.11	-1.275	3.83	0.424
16	-4.922	-1.072	3.85	0.473
11	-4.868	1.438	6.31	0.492
6	-5.403	1.547	6.95	0.416

PARTIE2:

**EFFET DE L'ADDITION DU CAMPHRE SUR LE
COMPORTEMENT A LA CORROSION D'UN ACIER AU
CARBONE EN MILIEU HCl 1 M**

I. INTRODUCTION :

Cette partie contribue à développer les inhibiteurs verts de corrosion et étudie l'effet inhibiteur du camphre contre la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M. Le camphre (figure V-24) est un élément majeur de l'huile de la *Sauge Officinale*. C'est un solide blanc ou transparent qui se caractérise d'une forte odeur aromatique et il représente un composant naturel de certaines huiles essentielles volatiles [66]. C'est un terpénoïde de la formule chimique $C_{10}H_{16}O$. Il se trouve dans le bois du laurier de camphre (*Cinnamomum Camphora*), un grand arbre à feuilles persistantes trouvé en Asie (en particulier à Sumatra, en Indonésie et à Bornéo) et aussi à l'arbre Kaptur indépendant, un grand bois de la même région. Il est également présent dans la famille de la menthe, qui contient jusqu'à 20% de camphre. Le camphre est utilisé pour son parfum, comme ingrédient dans la cuisine (principalement en Inde), en tant que fluide d'embaumement, à des fins médicinales et dans des cérémonies religieuses.

L'étude du comportement du camphre sur l'acier au carbone en milieu chlorhydrique a été effectuée par la méthode de perte de masse, polarisation potentiodynamique (PDP), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La structure moléculaire de ce composé est représentée sur la figure 1.

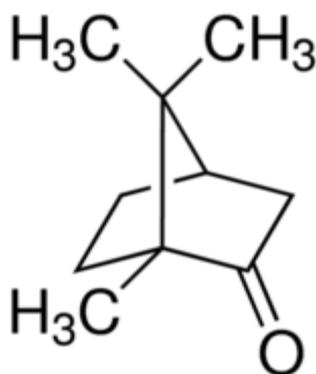


Figure V. 24: Structure moléculaire du camphre.

II. ETUDE DE L'EFFET DE LA CONCENTRATION

II.1. Etude gravimétrique

Les mesures gravimétriques ont été effectuées après 6 heures d'immersion à 30°C. L'intervalle de concentration d'inhibiteur testé utilisé dans les essais de corrosion était de 0,3 à 1,8 g / L.

Les valeurs obtenues du taux de corrosion gravimétrique (W_{corr}) et l'efficacité d'inhibition ($IE_{w\%}$) sont représentées dans le tableau V-15.

Tableau V. 15: Paramètres gravimétriques de la corrosion de l'acier au carbone à différentes concentrations de camphre dans HCl (1M) à 30°C.

Conc. (g/L)	W_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	IE (%)
Blanc	4,33	—
0,19	2,621	39,47
0,29	1,23	49,99
0,49	1,06	60,74
1,19	0,76	66,14

Les résultats obtenus à partir des mesures gravimétriques montrent que les valeurs de la vitesse de corrosion diminuent lorsque la concentration en camphre augmente. Ce qui se reflète par une augmentation de l'efficacité inhibitrice. L'efficacité maximale est de l'ordre de 66,14%, atteinte à une concentration de 1,19g/L.

II.2. Les courbes de polarisation potentiodynamique :

Le comportement électrochimique de l'acier au carbone dans la solution inhibée et non inhibée a été étudié en traçant les courbes de polarisation potentiodynamique. Des mesures ont été effectuées dans la solution de HCl 1M contenant différentes concentrations de l'inhibiteur testé en changeant automatiquement le potentiel de l'électrode de -800 à -300 mV. Les courbes anodiques et cathodiques ont été extrapolées au potentiel de corrosion pour obtenir les densités de courant de corrosion (i_{corr}).

Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution d'acide chlorhydrique (HCl 1M) contenant sans et avec différentes concentrations de camphre à 30°C sont présentées dans la figure V-25.

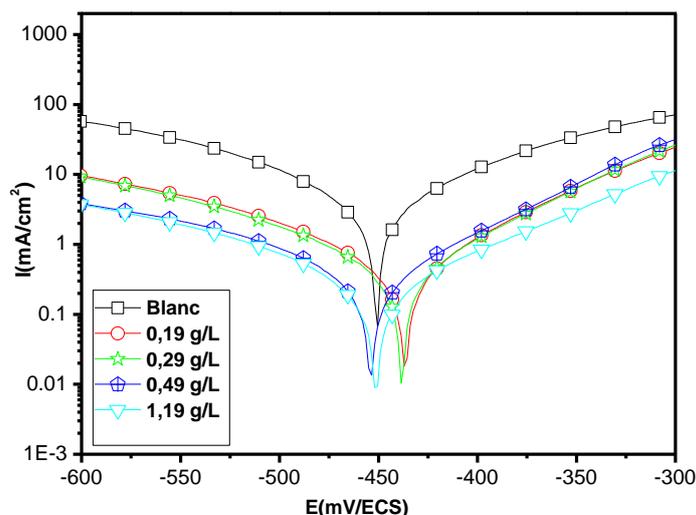


Figure V. 25: Les courbes de polarisation anodique et cathodique de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de camphre à 30°C.

Tableau V. 16: Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans HCl (1M) seule et après addition des différentes concentrations de camphre à 30°C.

	Conc g/L	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV)	$-\beta_c$ (mV)	η_{Tafel} (%)	θ
HC 1M	-	-452	507	100	122	-	-
Camphre	0.19	437	281,0	42,3	67,8	44,58	0,4458
	0.29	438	213,1	42,9	59	57,97	0,5797
	0.49	453	166,6	42,6	61	67,14	0,6714
	1.19	450	128,8	55	60	74,60	0,7460

Le tableau V-16 regroupe les paramètres électrochimiques de corrosion tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente cathodique et anodique de Tafel (β_a , β_c), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), l'efficacité d'inhibition et le degré de couverture de la surface (θ) ont été dérivés à partir des courbes de polarisation. On peut voir à partir de la figure V-25 que l'existence d'une molécule inhibitrice dans le milieu corrosif diminue significativement la densité courant de corrosion (i_{corr}). Ce comportement favorise l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique et provoque la formation d'une barrière qui protège le matériau contre la corrosion.

Cependant, le tableau V-16 montre clairement que l'ajout de camphre diminue la densité du courant de corrosion et donc l'efficacité d'inhibition IE_{Tafel} (%) augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 74,60%, à 1,19g/L. Ce comportement explique la capacité du composé à inhiber la corrosion de l'acier au carbone dans la solution d'acide chlorhydrique. La légère variation de la pente cathodique de Tafel (β_c) lors de l'ajout du camphre indique que le mécanisme de corrosion cathodique de l'acier au carbone reste presque inchangé. La faible variation des valeurs anodiques de la pente de Tafel (β_a) est probablement due à l'adsorption des ions chlorure ou d'inhibiteur sur la surface métallique.

Selon la littérature, si le déplacement de E_{corr} est supérieur à ± 85 mV par rapport au potentiel de corrosion de la solution non inhibé, l'inhibiteur peut être considéré de type cathodique ou anodique, si le changement de E_{corr} est inférieur à ± 85 mV, l'inhibiteur de corrosion peut être considéré comme un type mixte [67]. Dans notre cas, la présence de ce composé dans le milieu acide provoque un léger potentiel de déplacement de corrosion par rapport à la solution acide seule, le décalage des valeurs E_{corr} est compris entre 21 et 37 mV, ce qui indique que l'inhibiteur testé agit comme un type mixte inhibiteur [68].

II.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La figure V-27 montre la représentation de Nyquist de l'électrode de l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique en absence et présence de différentes concentrations de camphre après 30min d'immersion à 30°C.

La représentation de Nyquist de la corrosion du métal dans HCl 1M présente une seule boucle capacitive. Cela peut être attribué au transfert de charge à l'interfacemétal/solution. La forme des spectres suggère que le processus de transfert de charge contrôle la corrosion de l'acier au carbone [69,70]. Ainsi, l'accroissement de la taille de la boucle capacitive avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, montre que la couche de produits de corrosion a été épaissie et la protection conférée par la couche de corrosion est de plus en plus améliorée [71]. Il est clair que les demi-cercle ne sont pas parfaits, ceci peut être expliqué par la dispersion de la fréquence ainsi que l'hétérogénéité due à la rugosité de la surface [72]

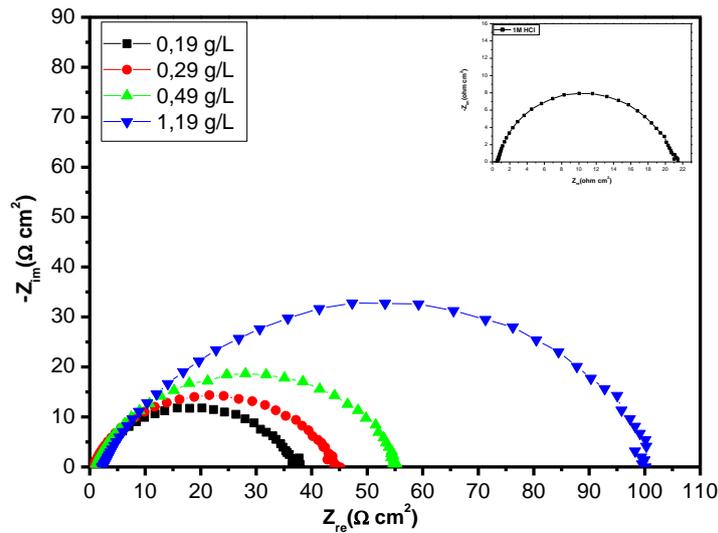


Figure V. 26: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans la solution de HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de camphre à 30°C

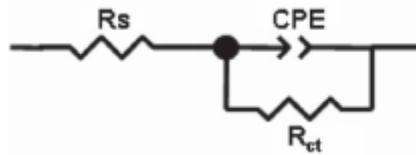


Figure V. 27 : Circuit équivalent utilisé pour s'adapter aux données SIE

La description physique du processus de corrosion de l'acier dans le milieu étudié a été analysée par la modélisation de l'interface métal/solution par un circuit électrique équivalent. Les données relatives à la SIE ont été intégrées sur le circuit équivalent le plus probable pour la modélisation de l'interface acier au carbone/solution (figure V-27). Les éléments du circuit sont nommés comme suit; R_s est la résistance de la solution, R_{ct} est la résistance de transfert de charges et CPE est un élément de phase constant. La capacité de double couche a été remplacée par un élément de phase constant (CPE) afin d'avoir un meilleur ajustement.

Les données obtenues en ajustant les résultats de SIE ont été résumées dans le tableau V-17. D'après ce tableau, on constate que les valeurs de R_{ct} ont augmenté de manière significative avec la concentration de l'inhibiteur. Ceci suggère que le film superficiel formé en présence du composé étudié est plus épais et est fortement adsorbé. Il est également clair que les valeurs de Q ont diminué avec l'augmentation de la concentration. Cette tendance suggère une diminution de la constante diélectrique et / ou une augmentation de l'épaisseur de la double

couche. Ceci peut être expliqué par l'adsorption de molécules inhibitrice sur la surface de l'acier. En conséquence, la surface de ce dernier est protégée contre le milieu corrosif [73].

La variation de R_{tc} et de Q peut aussi être expliquée par le remplacement progressif des molécules d'eau et les autres ions initialement adsorbés à la surface par la molécule de camphre et par conséquent à une diminution du nombre de sites actifs nécessaires à la réaction de corrosion [74]. Les valeurs des facteurs (n) augmentent avec l'augmentation de la concentration du camphre, ceci est probablement lié à la réduction de l'inhomogénéité de la surface due à l'adsorption de l'inhibiteur sur la plupart des sites actives [75].

L'ajout de l'inhibiteur dans la solution HCl 1M diminue la capacité de double couche (C_{dc}), tandis que la valeur de la constante de temps (τ) augmente et passe de 0,0044 s dans la solution non inhibée à 0,0093 s dans HCl+1,19g/L de camphre. Cette diminution de C_{dc} peut être attribuée à la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'électrode [76]. Ainsi, la présence de l'inhibiteur dans le milieu corrosif diminue le taux de charge et de décharge à l'interface métal/solution.

Les données présentées dans le tableau V-17 montrent aussi que, l'efficacité d'inhibition augmente avec l'accroissement de la concentration du camphre et atteint 79,79% avec 1,19g/L. Les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir des données de SIE sont comparables et en accord avec celles obtenues à partir des mesures de polarisation potentiodynamique et par gravimétrie.

Tableau V. 17: Paramètres caractéristiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour l'acier immergé dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations du camphre.

	Conc. (g/L)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$10^4 Q$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	n	C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	τ (s)	η_z (%)
1M HCl	-	0,55	20	4,715	0,8619	223,33	0,0044	-
Camphre	0,19	0,96	35,46	3,973	0,8796	221,68	0,0078	43,59
	0,29	0,68	42,27	3,295	0,8927	197,13	0,0083	52,68
	0,49	1,01	53,91	2,698	0,8929	162,43	0,0087	62,90
	1,19	2,28	99	1,550	0,8949	94,90	0,0093	79,79

III. EFFET DE LA TEMPERATURE

III.1. Etude de l'effet de la température par potentiométrie

Les courbes de polarisation obtenues dans HCl 1 M avant et après addition de la concentration optimale de 1,19g/L d'inhibiteur dans la gamme de température (30-60°C) sont présentées dans les figures V-28a et V-28b.

Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), des potentiels de corrosion de l'acier (E_{corr}), et des efficacités inhibitrices (EI%) en fonction de la température sont données dans le tableau V-18.

Les résultats du tableau V-18 montrent que l'élévation de la température entraîne une diminution de l'efficacité d'inhibition. Ceci peut être expliqué par la diminution du processus d'adsorption et par la physisorption. On remarque aussi que l'augmentation de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) avec la température est beaucoup plus prononcée dans la solution agressive par rapport à la solution inhibée.

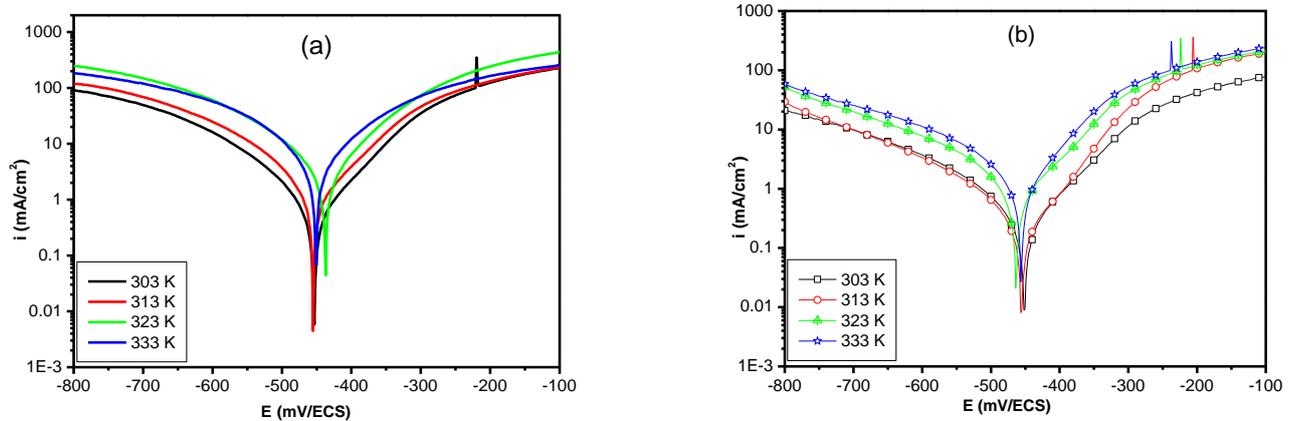


Figure V. 28: Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1 M en l'absence (a) et en présence de la concentration optimale de camphre (b) à différentes températures.

Tableau V. 18: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1 M avant et après addition de 1,19g/L de camphre à différentes températures.

Inhibiteur	Température (K)	E _{corr} (mV/ECS)	i _{corr} (μA cm ⁻²)	IE _{Tafel} (%)
Blanc	303	-452	507	-
	313	-454	860	-
	323	-443	1840	-
	333	-450	2800	-
Camphre	303	-450	129	74,55
	313	-455	291	66,16
	323	-461	639	65,27
	333	-455	1138	59,35

III.2. Les paramètres thermodynamique d'activation :

La dépendance de la vitesse de corrosion à la température peut être exprimée par l'équation d'Arrhenius [77]:

$$i_{\text{corr}} = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Où E_a est l'énergie de corrosion d'activation apparente, R est la constante de gaz parfait et k est la constante pré-exponentielle d'Arrhenius.

Les figures V-29 et V-30 montrent respectivement la variation du logarithme de la densité du courant de corrosion ln (i_{corr}) et ln (i_{corr} /T) de l'acier dans HCl 1M seul et en présence 1,19g/L du camphre, en fonction de l'inverse de la température absolue (1/T).

Nous remarquons que les variations ln (i_{corr}) et ln (i_{corr} /T) en fonction de l'inverse de la température (1/T) sont linéaires et qu'elles obéissent à la loi d'Arrhenius aussi bien en absence qu'en présence de notre inhibiteur.

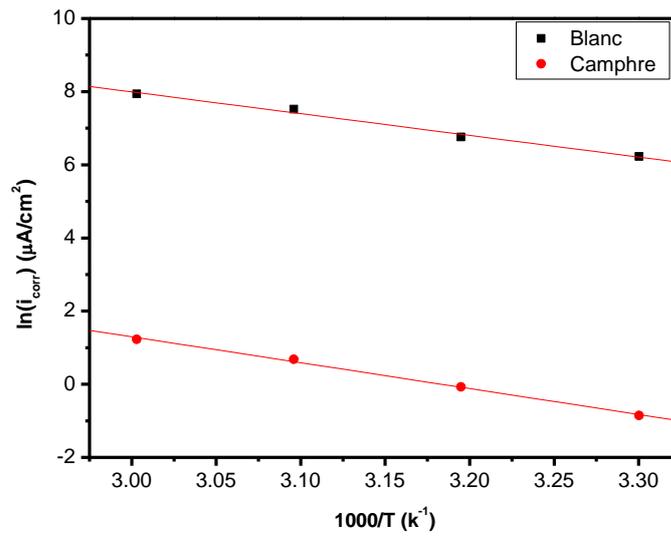


Figure V. 29: Variation de $\ln(i_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température de la solution agressive et du camphre.

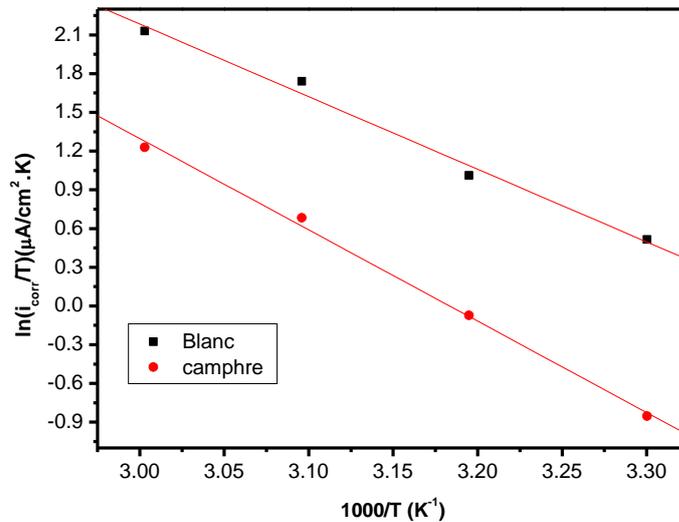


Figure V. 30: Variation de $\ln(i_{\text{corr}})/T$ en fonction de l'inverse de la température de la solution agressive et du camphre.

Les énergies d'activation apparentes (E_a) pour la réaction de corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M, en absence et en présence du camphre ont été calculées à partir de l'équation d'Arrhenius. Les valeurs des grandeurs thermodynamiques relatives à cet inhibiteur tirées à partir des figures V-29 et V-30 sont données dans le tableau V-19.

Tableau V. 19: Les valeurs des paramètres d'activation E_a , ΔH et ΔS pour l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en l'absence et en présence de 1,19g/L de camphre.

Inhibiteur	E_a (KJ.mol ⁻¹)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$E_a - \Delta H$
Blanc	41,72	39,12	-62,896	2,6
Camphre	61,478	58,838	-10,475	2,6

L'examen approfondi des résultats du tableau V-19 permet de conclure que:

- ✓ L'énergie d'activation en présence de la concentration optimale du camphre est supérieure à celle en son absence ($E_a^i < E_a^\circ$), ceci peut être attribuée au phénomène de physisorption par des interactions électrostatiques entre les hétéroatomes de l'inhibiteur et la surface du métal.
- ✓ Le signe positif des enthalpies ΔH_a reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.
- ✓ Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS implique qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution.

IV. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Le mécanisme d'interaction entre l'inhibiteur et la surface de l'électrode peut être expliqué en utilisant des isothermes d'adsorption. Les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation sont utilisés pour étudier l'adsorption du camphre sur la surface du métal.

Afin de déterminer l'isotherme la mieux adaptée au processus d'adsorption du composé étudié, plusieurs modèles d'isothermes, tels que : Langmuir (V-31), Temkin (V-32) et Frumkin (V-33) ont été étudiées.

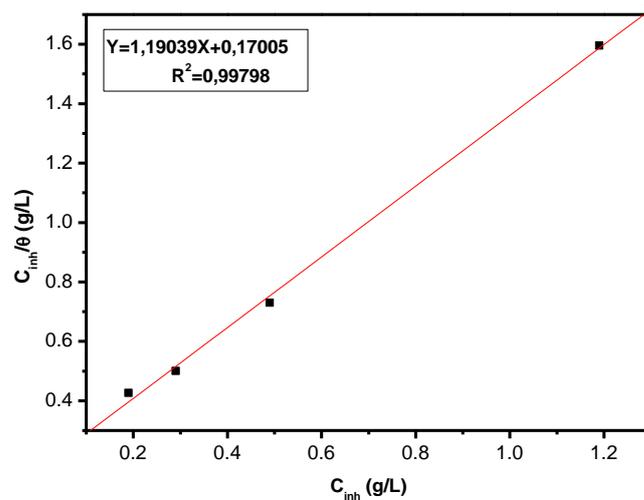


Figure V. 31: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence du camphre à 30 °C.

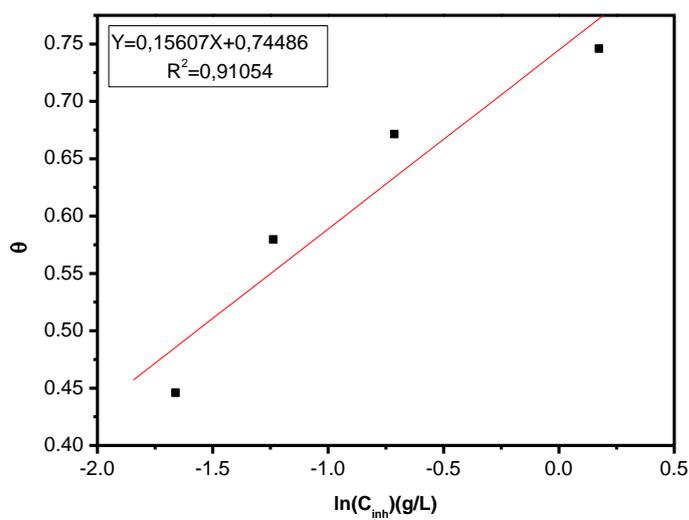


Figure V. 32: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence du camphre à 30 °C.

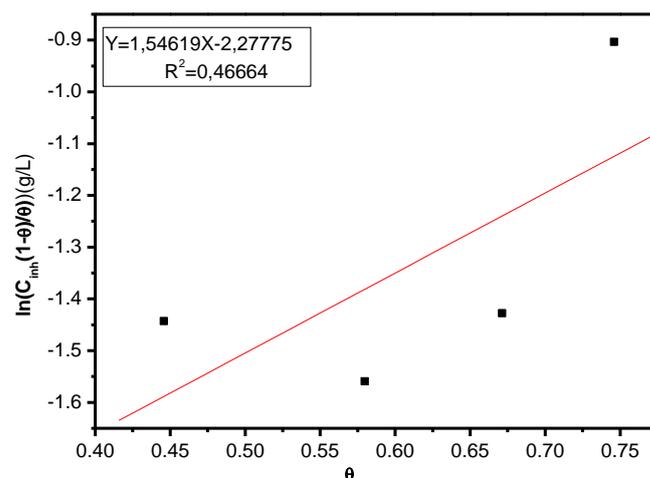


Figure V. 33: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence du camphre à 30 °C.

D'après les données des figures V-31, et V-33 nous trouvons que, le meilleur ajustement a été obtenu avec l'isotherme de Langmuir (forte corrélation $R^2 = 0.99798$)

Les parcelles de C_{inh} / θ en fonction de C_{inh} donnent une ligne droite (Figure V-31) avec un coefficient de corrélation linéaire R^2 de 0,99745 et une pente proche de 1. Ceci confirme que l'inhibiteur testé obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir en milieu HCl 1M. K_{ads} est lié à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}), selon l'équation suivante [78]:

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{H_2O}} \exp\left(\frac{\Delta G_{ads}^\circ}{RT}\right)$$

où, la constante des gaz parfaits, T est la température et C_{H_2O} est la concentration de l'eau dans la solution.

Tableau V. 20: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du camphre en solution HCl 1M à 30°C.

Inhibiteur	K_{ads} (L/g)	$-\Delta G_{ads}^\circ$ (KJ.mol ⁻¹)	R^2
Camphre	5,880	21,684	0,99754

Il est connu que si la valeur d'énergie de ΔG_{ads} est autour de -20 KJ mol⁻¹, l'adsorption est de type physisorption, et si la valeurs de ΔG_{ads} est inférieure à -40KJ mol⁻¹, le type d'adsorption

est considéré comme chimisorption [79]. Dans notre étude, la valeur de ΔG_{ads} est de l'ordre de $-21,684\text{kJ mol}^{-1}$. Ce qui signifie que l'adsorption du camphre sur la surface métallique se fait par physisorption.

CONCLUSION

La première partie de ce chapitre a traité l'effet de l'HESO sur la corrosion de l'acier au carbone dans les milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M en utilisant la méthode gravimétrique et électrochimique. Les principales conclusions tirées de cette partie peuvent être résumées comme suit :

- ✓ Les électrochimiques stationnaires montrent que l'HESO est un inhibiteur de type mixte et son efficacité d'inhibition augmente avec la concentration d'inhibiteur. Les courbes cathodiques présentent un large domaine de linéarité indiquant que la loi de Tafel est bien vérifiée.
- ✓ Les valeurs de l'efficacité d'inhibition, calculées à partir de la méthode gravimétrique, sont en bon accord avec celles issues des mesures des courbes de polarisation et des diagrammes de l'impédance.
- ✓ L'adsorption de l'HESO sur l'acier au carbone dans les solutions d'acide sulfurique et chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin avec un coefficient de corrélation élevé.
- ✓ L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température dans les deux milieux étudiés. Les paramètres thermodynamiques obtenus révèlent une adsorption physique entre l'HESO et la surface métallique.
- ✓ Les analyses de surface par MEB montrent la présence d'une surface lisse en présence de H₂SO₄ 0,5M+1,8 g/L de l'HESO dans la solution, par comparaison avec les images obtenues dans l'acide sulfurique seule, confirmant ainsi la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier au carbone.
- ✓ Les résultats de la XPS étudiés dans le milieu HCl 1M témoignent de la physisorption de cet inhibiteur vert sur la surface de l'acier au carbone.
 - ✓ Les calculs théoriques montrent qu'il y a une corrélation avec les résultats expérimentaux.

La deuxième partie de ce chapitre contribue à étudier l'élément majeur de l'huile essentielle de la sauge officinale qui est le camphre par la méthode gravimétrique et électrochimique (PDP et SIE).

Le camphre agit comme un inhibiteur efficace pour la corrosion de l'acier au carbone dans la solution de HCl 1M. L'efficacité d'inhibition augmente de façon marquée avec

l'augmentation de la concentration, et diminue avec la température. Le processus d'adsorption suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption et les paramètres thermodynamiques calculés suggèrent que le mécanisme d'inhibition de la corrosion de camphre est principalement dû à la physisorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Zhang, G. Qiao, H. Songqing, Y. Yan, Z. Ren, L. Yu, *Corros. Sci.* 53 (2011) 147.
- [2] W.J. Lorentz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.* 31 (1986) 467.
- [3] A. B. Da Silva, E. D'Elia et al, *Corros. Sci.* 52 (2010) 788.
- [4] R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, M. Erbil, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 312 (2008) 7.
- [5] H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amina, *Electroch. Acta*, 52 (2007) 6359.
- [6] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M.G. Hosseini, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3363.
- [7] G. Avci, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 317 (2008) 730.
- [8] A. Popova, M. Christov, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3208
- [9] K.M. Ismail, A.M. Fathi, W.A. Badawy, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1912
- [10] D.Q. Zhang, L.X. Gao, G.D. Zhou, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4975
- [11] A. Pardo, M.C. Merino, M. Carboneras, F. Viejo, R. Arrabal, J. Muñoz, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1075.
- [12] L. Beaunier, I. Epelboin, J.C. Listrade, H. Takenouti, *Surf. Technol.* 4 (1976) 237
- [13] G.W. Walter, *J. Electroanal. Chem.* 118 (1981) 259
- [14] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 761
- [15] G. Reinhard, U. Rammelt, *Proc. 6th Eur. Sym. Corr. Inh. Ferrara* 6 (1985) 831
- [16] F.B. Growcock, R.J. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2310
- [17] F. Bentiss, M. Trainnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.* 152 (1999) 237
- [18] D. Macdonald, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1509
- [19] F. Mansfeld, *Werkst. Korros.* 39 (1988) 487
- [20] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, R.S. Bayyomi, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3588.
- [21] M.A. Veloz, I. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 135.
- [22] M.S. Morad, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1307.
- [23] K. Jütner, *Electrochim. Acta* 10 (1990) 1501.
- [24] Z. Stoynov, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1493.
- [25] J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.* 223 (1987) 25.
- [26] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 605.
- [27] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 845.
- [28] S. Martinez, M. Metikos-Hukovic, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 1137.
- [29] X. Wu, H. Ma, S. Chen, Z. Xu, A. Sui, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1847.
- [30] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2254.
- [31] M.S. Morad, *Corros. Sci.* 50 (2008) 436.
- [32] M. Lebrini, F. Bentiss, N. Chihib, C. Jama, J.P. Hornez, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2914.
- [33] A.O. Yüce, G. Kardaş, *Corros. Sci.* 58 (2012) 86.
- [34] Y. El Aoufir, Y. El Bakri, H. Lgaz, A. Zarrouk, R. Salghi, I. Warad, Y. Ramli, A. Guenbour, E.M. Essassi, H. Oudda, *J. Mater. Envir. Sci.* 8 (9) (2017) 3290.
- [35] N.M. Guan, L. Xueming, L. Fei, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 59.
- [36] S. Martinez, *I. Stern, Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 83.

- [37] M.K. Gomma, M.H. Wahdan, *Mater. Chem. Phys.* 39 (1995) 209.
- [38] N. Hackerman, E. McCafferty, in: *Proceedings of the Fifth International Congress on Metallic Corrosion*, Houston (1974) 542.
- [39] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, Kumar Amit, P.V. Rodrigues, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2848.
- [40] O.K. Abiola, A.O. James, *Corros. Sci.* 52 (2010) 661.
- [41] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, M. Saadawy, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1038.
- [42] V. Di Castro, S. Ciampi, *Surf. Sci.* 331-333 (1995) 294.
- [43] N. Nakayamaand, A. Obuchi, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2075.
- [44] M.A. Pech-Canul, P. Bartolo-Perez, *Surf. Coat. Technol.* 184 (2004) 133.
- [45] F.Z. Bouanis, F. Bentiss, M. Traisnel, C. Jama, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 2371.
- [46] W. Temesghen, P.M.A. Sherwood, *Anal. Bioanal. Chem.* 373 (2002) 601.
- [47] K. Babić-Samardžija, C. Lupu, N. Hackerman, A.R. Barron, A. Luttge, *Langmuir.* 21 (2005) 12187.
- [48] R.D. Boyd, J.Verran, K.E. Hall, C. Underhill, S. Hibbert, R. West, *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 135.
- [49] A.G. Kannan, N.R. Choudhury, N.K. Dutta, *Polymer*, 48 (2007) 7078.
- [50] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 1670.
- [51] D. Briggs, M.P. Seah, Sussex, UK, (1983).
- [52] S.R. Kelemen, M. Afeworki, M.L. Gorbaty, 16 (2002) 1450.
- [53] R.N. Singh, A. Kumar, R.K. Tiwari, P. Rawat, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 112 (2013) 182.
- [54] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. RashvandAvei, *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 239.
- [55] L.M. Rodríguez-Valdez, W. Villamisar, M. Casales, J.G. González-Rodríguez, A. Martínez-Villafañe, L. Martinez, D. Glossman-Mitnik, *Corros. Sci.* 48 (2006) 4053
- [56] I. Obot, N. Obi-Egbedi, E. Ebenso, A. Afolabi, E. Oguzie, *Res. Chem. Intermed.* 39 (2013) 1927
- [57] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, *Corros. Sci.* 94 (2015) 21.
- [58] S. Hammes-Schiffer, H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 523
- [59] A. Fouda, Y. Elewady, H.A. El-Aziz, *J Chem Sci Technol.* 1 (2012) 45.
- [60] S.K. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukul, P. Banerjee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 17898.
- [61] V. Sastri, J. Perumareddi, *Corrosion.* 53 (1997) 617.
- [62] S. Martinez, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 97.
- [63] Z. Cao, Y. Tang, H. Cang, J. Xu, G. Lu, W. Jing, *Corros. Sci.* 83 (2014) 292.
- [64] A. Kokalj, *Chem. Phys.* 393 (2012) 1.
- [65] Z. Cao, Y. Tang, H. Cang, J. Xu, G. Lu, W. Jing, *Corros. Sci.* 83 (2014) 292
- [66] J.C. Mann, R. S. Davidson, J. B. Hobbs, D. V. Banthorpe, J. B. Harborne, *Natural products: their chemistry and biological significance.* Harlow, Essex, England: Longman Scientific & Technical. (1994) 309.
- [67] S. Rekkab, H. Zarrok, R. Salghi, A. Zarrouk, Lh.Bazzi, B. Hammouti, Z. Kabouche, R. Touzani, M. Zougagh, *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (2013) 613.
- [68] A. Bouyanzer, B. Hammouti, *Bull. Electr.* 52(2004)63.

- [69] A.R. Sathiya Priya A.R., V. S. Muralidharan, A. Subramanian. *Corrosion*. 64 (2008) 541.
- [70] M. S. Morad, *Corros. Sci.* 42 (2000) 1307.
- [71] Q. Liu, H. Luo, C.F. Dong, K. Xiao, X.G. Li, *Int J Electrochem Sci*, 7 (2012) 11123.
- [72] Y. EL Aoufir, H. Lgaz, K. Toumiat, R. Salghi, S. Jodeh, M. Zougagh, A. Guenbour, H. Oudda, *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* 7(5) (2016) 1219.
- [73] S.A. Umoren, M.M. Solomon, U.M. Eduok, I.B. Obot, A.U. Israel, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2 (2014) 1048.
- [74] A. Popova, M. Christov, A Vasilev, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3290.
- [75] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, A. Elfarouk, H. Vezin, *Elect. Acta.* 52 (2007) 6865.
- [76]. R. Kanojia, G. Singh, *Surf. Eng.* 21 (2005)180.
- [77] C.H. Hsu, F. Mansfeld, *Corrosion*. 57 (2001)747.
- [78] S.S. Abd El-Rehim, M.A.M Ibrahim, K.F. Khaled, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999)593.
- [79]A.K. Singh, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1288.

CONCLUSION GENERALE

De nos jours, un grand nombre de plantes aromatiques et médicinales possède des propriétés biologiques très importantes qui trouvent plusieurs applications dans divers domaines à savoir la médecine, pharmacie, cosmétologie et l'agriculture. Cet accroissement d'intérêt vient d'une part du fait que les plantes représentent une source inépuisable de substances bioactives, et d'autre part ses effets non néfastes.

Dans le présent travail, différents aspects de la *Sauge Officinale* ont été étudiés : activités antioxydantes et anticorrosives de l'huile essentielle et de l'extrait méthanolique.

Les tests phytochimiques révèlent la présence de plusieurs familles chimiques tels que les polyphénols, alcaloïdes, les terpènes, les flavonoïdes, etc....

Les résultats du dosage des composés phénoliques montrent que l'extrait méthanolique de la partie aérienne de *S. Officinale* est riche en polyphénols.

Les résultats obtenus montrent que cet extrait a une activité antioxydante très importante. Cette activité semble être liée à la présence des composés phénoliques.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de la plante *S. Officinale* s'est articulée autour de l'effet de l'addition des composés organiques de l'extrait méthanolique et aussi de l'huile essentielle de la sauge officinale sur le comportement de la corrosion d'un acier au carbone en milieu HCl (1 M) et H₂SO₄(0,5M). 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 des mesures gravimétriques (perte de masse) et des mesures électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). Des analyses de surface ont également été réalisées par l'intermédiaire de la microscopie électronique à balayage environnementale (MEB) et spectrométrie photoélectronique X (XPS). Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des composants majoritaires étudiés a été établie. La géométrie des molécules d'inhibiteurs a été optimisée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory). Les indices chimiques quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}), le gap, le moment dipolaire (μ), la dureté (η), et la fraction d'électrons transférés (ΔN) des molécules inhibitrices sont calculées. Cette étude a conduit aux résultats suivants :

- L'huile essentielle et l'extrait sont de bons inhibiteurs pour l'acier au carbone en milieux acides. Ces inhibiteurs sont plus efficaces en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique, cela est dû probablement au fait que les ions SO_4^{2-} s'adsorbent plus que les ions Cl^- sur la surface métallique. L'action inhibitrice dépend de leur concentration. L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que le EMSO est l'inhibiteur le plus efficace, une efficacité inhibitrice de l'ordre de 87 % pour la concentration 1,8 g/L de EMSO dans HCl 1M a été obtenue.
 - Les courbes de polarisation montrent que l'EMSO et HESO sont des inhibiteurs de type mixtes dans les deux milieux étudiés.
 - L'effet du temps d'immersion a également été réalisé. Cette étude effectuée pour une concentration de 1,8 g/L a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique. L'efficacité inhibitrice de l'EMSO et de l'HESO dans HCl reste presque stable durant toute la période d'essai. Par contre, dans le milieu sulfurique, les composés organiques ont perdu leurs propriétés inhibitrices. Cela est éventuellement due à la désorption des molécules à la surface du métal.
- Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 30-60°C. Ils ont montré que l'accroissement de la température induit une diminution de l'activité inhibitrice notamment pour EMSO et HESO en milieu sulfurique pour qui la température de 60°C semble être critique. En effet, pour une concentration de 1,8 g/L, le pouvoir protecteur de 64% à 30 °C n'est plus que de 34% à 60 °C pour HESO et pour l'EMSO l'efficacité est passée de 64% à 30°C à 11% à 60°C.
- Le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) a montré que l'adsorption de l'EMSO et HESO obéit à l'isotherme de Temkin pour les deux milieux. Cette étude a également permis de mettre en évidence la physisorption des composés organiques inhibiteurs sur la surface à travers plusieurs paramètres thermodynamiques : l'énergie d'activation (E_a) qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur ; les valeurs positives de l'enthalpie d'activation et les valeurs élevées de l'entropie d'activation. La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température est aussi expliquée par la physisorption des molécules.
- L'observation de la surface de l'acier au carbone par microscopie électronique à balayage (MEB) a montré la présence d'une couche protectrice formée sur la surface de l'acier au carbone pour l'extrait.

- Une bonne corrélation entre les valeurs des indices théoriques et le pouvoir inhibiteur des composés étudiés a été observée.

Comme perspective, nous envisagerons de faire les travaux suivants :

- ✓ L'étude du pouvoir inhibiteur de l'EMSO et HESO dans d'autres milieux agressifs, alcalins et neutres ainsi que sur d'autres métaux tels que le cuivre, l'aluminium
- ✓ La caractérisation de la surface des métaux par d'autres méthodes comme UV, IR...

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Formes macroscopiques et microscopiques de la corrosion localisée.	15
Figure I. 2: Plante Salvia Officinale	26
Figure II. 1 : la sauge officinale.....	37
Figure II. 2: Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles de la sauge Officinale par la méthode d'hydrodistillation.	38
Figure II. 3: Extraction à l'aide d'un soxhlet.....	39
Figure II. 4: Réaction produite lors du test DPPH• entre l'espèce radicalaire	43
Figure II. 5: Piégeage du radical ABTS•+ par un antioxydant donneur de H•.....	45
Figure II. 6: Structure moléculaire du camphre.....	50
Figure II. 7: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel. ...	53
Figure II. 8: Détermination de la résistance de polarisation.	54
Figure II. 9: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.	55
Figure II. 10: Schéma d'une fonction de transfert.	56
Figure II. 11: Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b).	58
Figure II. 12: Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple.....	58
Figure II. 13: Déphasage α observé au niveau du repère du spectre: (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.	60
Figure II. 14: Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge).....	60
Figure II. 15: Montage expérimental d'étude électrochimique.....	61
Figure II. 16: Photographie du microscope électronique à balayage.....	62
Figure II. 17: Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.....	63
Figure II. 18 : Emission d'un photoélectron.....	64
Figure III. 1: Courbe d'étalonnage (a) Quercétine (b) Acide gallique	75
Figure III. 2: Pourcentages d'inhibition du radical libre DPPH en fonction de différentes concentrations en HE (a) et en extrait méthanolique (b).....	77
Figure III. 3: Pourcentages de neutralisation de l'ABTS en fonction de différentes concentrations en extrait MeOH et en acide ascorbique (a), en HE (b).....	79
Figure IV. 1: Variation de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction de différentes concentrations de l'extrait méthanolique de la S officinale à 30°C dans 1M HCl et 0,5M H ₂ SO ₄	89

Figure IV. 2: Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition des différentes concentrations de l'EMSO.....	91
Figure IV. 3: Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 0.5M sans et avec addition des différentes concentrations de l'EMSO.....	91
Figure IV. 4: Diagrammes de Nyquist de l'acier carbone en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur dans une solution 0,5M H ₂ SO ₄ après 60 min d'immersion à 303 K.....	95
Figure IV. 5: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur dans 1M HCl après 30 min d'immersion à 303 K....	95
Figure IV. 6: Modèles des circuits équivalents pour l'interface acier au carbone / (b) HCl 1M et HCl 1M + 1,8g/L de l'EMSO, (a) H ₂ SO ₄ 0,5M et H ₂ SO ₄ 0,5M+1,8g/L de l'EMSO.....	96
Figure IV. 7: Représentation de Nyquist (a), de Bode (b) et d'angle de phase (c) à l'interface métal/solution en absence et en présence des différentes concentrations de l'EMSO dans 0,5 M H ₂ SO ₄ à 303 K.....	96
Figure IV. 8: Représentation de Nyquist (a), de Bode (b) et d'angle de phase (c) à l'interface métal/solution en absence et en présence des différentes concentrations de l'EMSO dans 1 M HCl à 303 K.....	97
Figure IV. 9: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans une solution HCl 1M (a) et HCl 1M + 1,8g/L de l'EMSO (b) en fonction du temps d'immersion.....	100
Figure IV. 10: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans une solution 0,5M H ₂ SO ₄ (a) et 0,5M H ₂ SO ₄ + 1,8g/L (b) de l'EMSO en fonction du temps d'immersion.....	100
Figure IV. 11: Modèles des circuits équivalents à l'interface acier / (a) H ₂ SO ₄ 0,5M et H ₂ SO ₄ 0,5M + 1,8g/L de l'EMSO ; (b) HCl 1M ; (c) HCl 1M + 1,8g/L de l'EMSO	101
Figure IV. 12: Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 0,5M (a) et H ₂ SO ₄ 0,5M + 1.8g/L (b).....	105
Figure IV. 13: Diagrammes de Nyquist obtenus à différentes températures de l'acier au carbone dans HCl 1M (a) et HCl 1M + 1,8g/L (b).....	105
Figure IV. 14: Circuit électrique modélisant les diagrammes de Nyquist dans H ₂ SO ₄ 0,5M en absence (a) et en présence (b) de l'inhibiteur à différentes températures présentant une boucle capacitive et une boucle inductive.....	106
Figure IV. 15: Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en l'absence (a) et en présence de 1,8g/L de l'EMSO (b).....	109
Figure IV. 16: Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu H ₂ SO ₄ 0,5M en l'absence (a) et en présence de 1,8g/L de l'EMSO (b).....	109
Figure IV. 17: Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier au carbone dans (a) 0,5M H ₂ SO ₄ et 0,5M H ₂ SO ₄ + 1.8g/L (EMSO), (b) 1M HCl et 1M HCl + 1,8g/L (EMSO),.....	112
Figure IV. 18: Variation de ln (I _{corr} /T) en fonction de 1000/T de l'acier au carbone en milieu H ₂ SO ₄ (0,5M) (a) et HCl (1M) (b) sans et avec addition de 1,8g/L de l'EMSO.....	113
Figure IV. 19: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'EMSO sur la surface de l'acier au carbone à 303 K.....	114
Figure IV. 20: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'EMSO sur la surface de l'acier au carbone à 303 K.....	115

Figure IV. 21: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'EMSO sur la surface de l'acier au carbone à 303 K.....	115
Figure IV. 22: Morphologies de la surface de l'acier au carbone avant immersion (a), et après 6h d'immersion dans : HCl 1M (b), H ₂ SO ₄ 0,5M (c).	117
Figure IV. 23: Morphologies de la surface de l'acier au carbone après 6h d'immersion dans : HCl 1M + 1,8g/L d'EMSO (a), H ₂ SO ₄ 0,5M + 1,8g/L d'EMSO (b).....	118
Figure IV. 24: EDX qualitative de l'état de surface de l'acier au carbone avant immersion (a), et après 6h d'immersion dans : HCl 1M (b), H ₂ SO ₄ 0,5M (c).	119
Figure IV. 25: EDX qualitative de l'état de surface de l'acier au carbone après 6h d'immersion dans : HCl 1M + 1,8g/L d'EMSO (a), H ₂ SO ₄ 0,5M + 1,8g/L d'EMSO (b).	120
Figure V. 1: Variation de l'efficacité inhibitrice et de la vitesse de corrosion en fonction de différentes concentrations de l'HESO à 30°C dans 1M HCl (a) et 0,5M H ₂ SO ₄ (b).....	129
Figure V. 2: Courbes de polarisation de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl (1M) seul et avec adition de différentes concentrations de HESO à 30°C.	1301
Figure V. 3: les courbes de polarisation de la corrosion de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ (0,5 M) seul et avec adition de différentes concentrations de HESO à 30°C.....	131
Figure V. 4: Variation de l'efficacité inhibitrice de l'HESO obtenue par la méthode potentiométrique et gravimétrique en fonction de la concentration dans HCl (1M) (a) et H ₂ SO ₄ (0,5M) (b).	133
Figure V. 5: Diagrammes d'impédance de l'interface acier au carbone/HCl1M représentés dans le plan de Nyquist en absence et en présence de l'HESO	134
Figure V. 6: Diagrammes d'impédance de l'interface acier/H ₂ SO ₄ (0,5M) représentés dans le plan de Nyquist en absence et en présence de l'HESO.....	1356
Figure V. 7: Modèles des circuits équivalents pour l'interface acier au carbone / HCl 1M et HCl 1M + 1,8g/L de l'HESO (a), H ₂ SO ₄ 0,5M et H ₂ SO ₄ 0,5M+1,8g/L de l'HESO (b).	1367
Figure V. 8 : Représentation de Bode de l'acier au carbone, dans HCl (1M) (a) et H ₂ SO ₄ (0,5M) (b), à différentes concentrations de l'HESO à 30°C.	138
Figure V. 9: Représentation d'angle de phase de l'acier au carbone, dans HCl (1M) (a) et H ₂ SO ₄ (0,5M) (b), à différentes concentrations de l'HESO à 30°C.	139
Figure V. 10: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans une solution HCl 1M (a) et HCl 1M + 1,8g/L (b) de l'HESO en fonction du temps d'immersion.	1390
Figure V. 11: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans une solution 0,5M H ₂ SO ₄ (a) et 0,5M H ₂ SO ₄ + 1,8g/L (b) de l'HESO en fonction du temps d'immersion.....	1401
Figure V. 12: Représentation Nyquist de l'acier au carbone dans HCl 1M (a) et HCl 1M +1.8g/L(b) à différentes températures.	1434
Figure V. 13: Représentation Nyquist de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ (0,5M) (a) et H ₂ SO ₄ (0,5M)+1.8g/L(b)à différentes températures.....	1445
Figure V. 14: Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M en l'absence (a) et en présence de 1,8g/L de l'EMSO (b).	1467
Figure V. 15: Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu H ₂ SO ₄ (0,5M) en l'absence (a) et en présence de 1,8g/L de l'HESO (b).1467	

Figure V. 16: Droites d'Arrhenius de l'acier au carbone en milieu HCl (1M) (a) et H ₂ SO ₄ (0,5M) (b)sans et avec addition de 1,8g/L de HESO.	149
Figure V. 17: Variation de $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ de l'acier au carbone en milieu etHCl (1M) (a) et H ₂ SO ₄ (0,5M) (b) sans et avec addition de 1,8g/L de l'HESO.	1490
Figure V. 18: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'HESO sur la surface de l'acier au carbone à 303 K.....	1512
Figure V. 19: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'HESO sur la surface de l'acier au carbone à 303 K.	1513
Figure V. 20: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'HESO sur la surface de l'acier au carbone à 303 K.....	1523
Figure V. 21: Morphologies de la surface de l'acier au carbone avant après 6h d'immersion dans : HCl 1M (a) et HCl 1M + 1,8g/L d'EHSO (b),	1545
Figure V. 22: Spectres XPS du niveau de cœur Fe 2p _{3/2} , O 1s et C 1s de l'acier au carbone en présence d'HESO.	1556
Figure V. 23: Les structures optimisées et les répartitions des densités HOMO et LUMO des constituants étudiés	158
Figure V. 24 : Structure moléculaire du camphre.	1623
Figure V. 25: Les courbes de polarisation anodique et cathodique de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de camphre à 30°C.....	1645
Figure V. 26: Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone dans la solution de HCl 1M sans et avec ajout de différentes concentrations de camphre à 30°C.....	1667
Figure V. 27 : Circuit équivalent utilisé pour s'adapter aux données SIE.....	1667
Figure V. 28: Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1 M en l'absence (a) et en présence de la concentration optimale de camphre (b) à différentes températures.	16869
Figure V. 29: Variation de $\ln(i_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température de la solution agressive et du camphre.	1701
Figure V. 30: Variation de $\ln(i_{\text{corr}})/T$ en fonction de l'inverse de la température de la solution agressive et du camphre.	1701
Figure V. 31: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence du camphre à 30 °C.	1723
Figure V. 32: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence du camphre à 30 °C.	1723
Figure V. 33: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence du camphre à 30 °C.	1734

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1: Structures de quelques antioxydants synthétiques	28
Tableau II. 1: Composition chimique de l'acier au carbone étudié.....	46
Tableau II. 2: Structure chimique des principaux constituants de l'huile essentielle de la sauge Officinale.....	48
Tableau II. 3: Structures moléculaires des composés organiques existant dans l'EMSO.....	49
Tableau III. 1: Rendement en huile essentielle et en extrait de la sauge Officinale	71
Tableau III. 2: Composition chimique de l'HE de la sauge Officinale.....	72
Tableau III. 3: Résultats des réactions de caractérisation des différents groupes chimiques de la plante <i>S. Officinale</i>	74
Tableau III. 4: Teneur en phénols et flavonoïdes totaux de deux extraits de <i>Salvia Officinale</i>	75
Tableau III. 5: La valeur IC50 de l'huile essentielle et l'extrait méthanolique de la sauge officinale et d'acide ascorbique	78
Tableau III. 6: La valeur IC50 de l'huile essentielle et l'extrait méthanolique de la sauge officinale et d'acide ascorbique	79
Tableau IV. 1: Structures moléculaires des composés organiques existant dans l'EMSO.....	86
Tableau IV. 2: Paramètres gravimétriques de l'extrait méthanolique de la Sauge Officinalis à différentes concentrations en milieux acides H ₂ SO ₄ (0,5M) et HCl (1M) à 30°C.	88
Tableau IV. 3: Les Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1 M et H ₂ SO ₄ 0,5M sans et avec addition de différentes concentrations de l'EMSO à 303 K.....	93
Tableau IV. 4: Les paramètres électrochimiques issus des diagrammes d'impédance après 30min d'immersion de l'acier au carbone dans HCl 1M et H ₂ SO ₄ 0,5M en absence et en présence de différentes concentrations de l'EMSO à 303 K.....	98
Tableau IV. 5: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M seule et par addition de 1,8 g/L d'EMSO.....	102
Tableau IV. 6: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 0,5M seule et par addition de 1,8 g/L d'EMSO.	102
Tableau IV. 7: Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition de 1,8g/L de l'EMSO à différentes températures après 30 min d'immersion.	107
Tableau IV. 8: Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 0,5M seule et avec addition de 1.8g/L de l'EMSO à différentes températures après 60 min d'immersion.	107
Tableau IV. 9: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone en milieu HCl 1M et HCl 1M + 1,8g/L.	110

Tableau IV. 10: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone en milieu H ₂ SO ₄ (0,5M) et H ₂ SO ₄ (0,5M) +1,8g/L.	110
Tableau IV. 11: Les paramètres d'activation de l'acier en milieu HCl (1M) et H ₂ SO ₄ (0,5M) sans et avec addition de 1,8g/L de l'EMSO	113
Tableau IV. 12: Coefficients de corrélation (R ²) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à une température de 30°C.	116
Tableau V. 1: Structure des différents composés organiques de l'HESO étudiés.	127
Tableau V. 2: Paramètres gravimétriques de la corrosion de l'acier au carbone à différents concentrations de HESO dans HCl (1M) et H ₂ SO ₄ (0,5M) à 30°C.	129
Tableau V. 3: Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans HCl (1M) et H ₂ SO ₄ (0,5M) sans et avec addition des différentes concentrations de HESO à 30°C.	132
Tableau V. 4: Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier au carbone dans HCl (1M) et H ₂ SO ₄ (0,5M) en absence et en présence de différentes concentrations de HESO à 30°C. .	137
Tableau V. 5: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M seule et en présence de 1,8 g/L d'HESO.	141
Tableau V. 6: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ (0,5 M) seule et en présence de 1,8 g/L d'HESO.	142
Tableau V. 7: Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier au carbone dans HCl (1M) sans et avec addition de 1,8g/L de l'HESO à différentes températures après 30 min d'immersion.	145
Tableau V. 8: Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ (0,5M) seule et avec addition de 1,8g/L de l'HESO à différentes températures après 60 min d'immersion.	145
Tableau V. 9: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone en milieu HCl (1M) et HCl (1M) + 1,8g/L de HESO.	147
Tableau V. 10: Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone en milieu H ₂ SO ₄ (0,5M) et H ₂ SO ₄ (0,5M) + 1,8g/L de HESO.	147
Tableau V.11: Paramètres d'activation de l'acier au carbone en milieu HCl (1M) et H ₂ SO ₄ (0,5M) sans et avec addition 1,8 g/L de HESO.	149
Tableau V. 12: Coefficients de corrélation (R ²) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin, et Frumkin à une température de 30°C.	152
Tableau V. 13: Energies de liaison (eV), intensité relative et leur affectation pour les principales lignes de noyau observées pour la surface de l'acier au carbone traité à l'HESO.	155
Tableau V. 14: Les indices chimiques quantiques calculés pour les constituants de l'HESO.	160
Tableau V. 15: Paramètres gravimétriques de la corrosion de l'acier au carbone à différentes concentrations de camphre dans HCl (1M) à 30°C.	163
Tableau V. 16: Paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans HCl (1M) seule et après addition des différentes concentrations de camphre à 30°C.	164
Tableau V. 17: Paramètres caractéristiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour l'acier immergé dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de camphre.	167

Tableau V. 18: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1 M avant et après addition de 1,19g/L de camphre à différentes températures.	169
Tableau V. 19: Les valeurs des paramètres d'activation E_a , ΔH et ΔS pour l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en l'absence et en présence de 1,19g/L de camphre.	1712
Tableau V. 20: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du camphre en solution HCl 1M à 30°C.	173

Résumé

Ce travail a pour objectif d'évaluer l'effet d'un inhibiteur organique naturel « la Sauge Officinale » sur la corrosion de l'acier au carbone dans deux milieux acides (HCl 1M, H₂SO₄ 0,5M), ainsi que l'étude de l'activité antioxydante de cette même plante. Les essais électrochimiques et gravimétriques montrent que l'ajout des inhibiteurs dans les deux milieux testés diminue la vitesse de la dissolution du métal, ce décroissement est très remarquable avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Les mêmes résultats ont été observés sous l'influence du temps d'immersion. Les calculs de la chimie quantique basés sur la méthode DFT ont été utilisés dans le but d'étudier le mode d'interaction des inhibiteurs avec la surface de l'acier au carbone. Les analyses de surface effectuées par MEB et XPS montrent la présence d'une couche qui conduit à la diminution de la vitesse de corrosion. L'extrait méthanolique de la plante étudiée est doté d'un pouvoir antioxydant plus important que l'huile essentielle.

Mots-clefs: Inhibiteur, Corrosion, Saugue Officinale, Activité Antioxydante.

Abstract

This work aims to evaluate the effect of a natural organic inhibitor "Salvia Officinalis" on the corrosion of carbon steel in two acidic media (1M HCl, 0.5M H₂SO₄), as well as the study the antioxidant activity of this same plant. The electrochemical and gravimetric tests show that the addition of the inhibitors in the two media tested decreases the rate of dissolution of the metal; this decrease is very remarkable with the increase of the inhibitor concentration. The same results were observed under the influence of immersion time. Quantum chemistry calculations based on the DFT method were used to study the mode of interaction of inhibitors with the surface of carbon steel. The surface analyzes performed by MEB and XPS show the presence of a layer that leads to the reduction of the corrosion rate. The methanolic extract of the studied plant has a greater antioxidant power than the essential oil.

Key Words: Corrosion, Inhibitor, Salvia Officinalis, Antioxidant Activity.