

N° d'ordre : 3484

THESE

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

Centre de Recherche : Centre des Sciences des Matériaux
Structure de Recherche : Laboratoire de Matériaux, Nanotechnologies et Environnement
Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie & Physico-chimie

Présentée et soutenue le : **03/07/2021** par :

Kamal BOUMHARA

ETUDE DE L'EFFET DES HUILES ESSENTIELLES DES GENRES ARTEMISIA SUR LA CORROSION DE L'ACIER AU CARBONE C35 EN MILIEU ACIDE

JURY

Badia TABYAOUI	PES	Faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali, El Jadida	Président
Hassan OUDDA	PES	Faculté des Sciences et techniques, Université Ibn Tofail, Kénitra	Rapporteur/Examineur
Lhou MAJIDI	PES	Faculté des Sciences et techniques d'Errachidia, Université Moulay Ismail	Rapporteur/Examineur
Abdelkader ZARROUK	PH	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/Examineur
Souad EL HAJJAJI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
Adil EL YADINI	PA	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Invité
Mohamed TABYAOUI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2020/2021

*« L'oisiveté est pire que la rouille, elle use plus
que le travail. »*

Benjamin Franklin

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de Matériaux, Nanotechnologies et Environnement (LMNE) de la faculté des Sciences, Université de Mohammed V de Rabat, sous la direction du Monsieur **Mohamed TABYAOUI**.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Mr. **Mohamed TABYAOUI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la faculté des Sciences, Université de Mohammed V de Rabat et Vice doyen des affaires académiques et pédagogiques, de m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissant pour ses précieux conseils dans la réalisation de ce travail, ses qualités pédagogiques et scientifiques, malgré ses nombreuses responsabilités, celui-ci m'a toujours motivé et encouragé tout au long de ma thèse. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse toute ma sincère gratitude.

Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à Mme. **Badia TABAYOUI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la faculté des Sciences, Université Chouaib Doukkali d'El Jadida pour présider cet honorable jury de soutenance.

Je tiens à remercier sincèrement Mr. **Hassan OUDDA**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la faculté des Sciences, Université Ibn Tofail de kénitra, d'avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement Mr. **Lhou MAJIDI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à Faculté des Sciences et techniques, Université Moulay Ismail d'Errachidia, d'avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr **Abdelkader ZARROUK**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la faculté des Sciences, Université de Mohammed V de Rabat, d'avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ce travail.

J'adresse de chaleureux remerciements à Mme. **Souad EL HAJJAJI**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la faculté des Sciences, Université de Mohammed V de Rabat, d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Je tiens également à remercier Mr. **Adil EL YADINI**, de la Faculté des Sciences, Université de Mohammed V de Rabat, pour sa participation en tant que membre du jury et pour son aide et ses conseils pertinents.

Je remercie également les Professeurs **Hicham HARHAR** de la Faculté des Sciences, Université de Mohammed V de Rabat, pour leurs aides et leurs conseils scientifiques.

Mes remerciements vont également aux **enseignants-chercheurs** et **mes collègues** du Laboratoire de Matériaux, Nanotechnologie et Environnement de la Faculté des Sciences de Rabat, qui m'ont aidé directement ou indirectement à réaliser ce travail.

Je dédie ce travail à mes **parents** qui m'ont toujours binés par leurs prières, et soutenus par leurs précieux conseils; par la grâce d'Allah le plus puissant, sans vous, sans votre sacrifices, sans votre soutien je n'arriverai jamais à ce que je suis.

A ma chère **épouse** qui n'a jamais cessé de me soutenir pour que je puisse aboutir ce travail à ses fins. Je la remercie pour sa compréhension, sa patience et surtout sa contribution dans le partage de stress de la recherche.

A mes enfants : **Doha, Yahya** et **Nour**, qui sont ma source d'inspiration et mon plus grand soutien.

A **mon frère** et **mes sœurs**, qui me sont chères.

Merci à tous ceux qui de près ou de loin ont participé ou influencé ce travail de thèse.

RESUME

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'extraction des huiles essentielles d'*Artemisia mesatlantica* et d'*Artemisia herba alba*. L'intérêt de cette étude est de définir le chémotype de ces huiles et d'étudier sa capacité à jouer un rôle d'inhibiteur écologique dans la protection de l'acier au carbone contre la corrosion en milieux acides HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M. Les principes actifs, contenus dans chacun de ces extraits, pourraient être utilisés temporairement pour prévenir la corrosion de l'acier au carbone avec un taux d'inhibition supérieur à celui décrit dans la littérature.

Dans ce travail, l'influence de la concentration des l'huiles et de la température d'immersion sur le processus de corrosion de l'acier au carbone en milieux acides (HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M), en absence et en présence de l'inhibiteur, a été étudiée par gravimétrie. Des mesures électrochimiques, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique, ont été utilisées dans HCl 1M. Les analyses de surface, effectuées par la microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie des photoélectrons (XPS) dans HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M, montrent la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier responsable de l'inhibition de la corrosion. Le processus d'adsorption des l'huiles, sur la surface de l'acier, a été étudié afin de déterminer le ou les principes actifs responsables de l'activité inhibitrice et élucider les mécanismes d'inhibition.

Mots clés : Inhibiteur de corrosion, Acier au carbone, *Artemisia Mesatlantica* et l'*Artemisia Herba Alba*, Milieu acide, Adsorption.

ABSTRACT

In this thesis, we were interested in the extraction of essential oils from *Artemisia mesatlantica* and *Artemisia herba alba*. The interest of this study is to define the chemotype of these oils, then to study its capability to play an ecological inhibitor role in the protection of carbon steel against corrosion in acidic environments: HCl 1M and H₂SO₄ 0.5M. The active ingredients, contained in each of these extract could be used temporarily to prevent corrosion of carbon steel with an inhibition rate higher than that described in the literature.

In this work, the influence of the concentration of oils and the immersion temperature on the corrosion process of carbon steel in acidic environments (HCl 1M and H₂SO₄ 0.5M), in the absence and in the presence of the inhibitor, was studied by gravimetric. Electrochemical measurements, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy, were used in 1M HCl. Surface analyzes, performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) in HCl 1M and H₂SO₄ 0.5M, show the formation of a protective film on the steel surface responsible for inhibiting corrosion. The process of adsorption of oils, on the steel surface, was studied in order to determine the active principles responsible for the inhibitory activity and to elucidate the mechanisms of inhibition.

Keywords: Corrosion inhibitor, Mild steel, *Artemisia Mesatlantica* and *Artemisia Herba Alba*, Acidic media, Adsorption.

LISTE DE PUBLICATIONS

- **K. Boumhara**, F. Bentiss, M. Tabyaoui, J. Costa, J.-M. Desjobert, A. Bellaouchou, A. Guenbour, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab. Use of Artemisia Mesatlantica Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M Hydrochloric Acid Solution. Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 1187 – 1206.
- **K. Boumhara** , M. Tabyaoui , C. Jama , F. Bentiss .Artemisia Mesatlantica essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2015, 29, 146-155.
- **K. Boumhara**, H. Harhar, M. Tabyaoui, A. Bellaouchou, A. Guenbour, A. Zarrouk. Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄ Solution by Artemisia *Herba-Alba* Oil. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion (2019) 5 (1), 1-9.
- El bribri, M. Tabyaoui, H. El Attari, **K. Boumhara**, M. Siniti, B. Tabyaoui. Temperature effects on the corrosion inhibition of carbon steel in HCl (1M) solution by methanolic extract of Euphorbia Falcata. LJ. Mater. Environ. Sci. 2 (2) (2011) 156-165.

LISTE DE COMMUNICATIONS

- **K. Boumhara;** Mohamed Tabyaoui; Abdelkebir Bellaouchou; Abdellah Guenbour. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par l'huile essentielle de l'*Artemisia Mesatlantica* en milieu acide chlorhydrique 1M. (26-28 juin 2019, Faculté des Sciences de Rabat).
- **K. Boumhara;** Mohamed Tabyaoui; Abdelkebir Bellaouchou; Abdellah Guenbour. Etude du pouvoir inhibiteur de l'huile essentielle de l'*Artemisia Mesatlantica* de la corrosion de l'acier en milieu acide. (18-20 Avril 2019 à la Faculté des Sciences El Jadida)
- **K. Boumhara;** Mohamed Tabyaoui; Abdelkebir Bellaouchou; Abdellah Guenbour ; Application en tant qu'inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en milieu acide des huiles essentielles d'*Artemisia Herba Alba*. (06-07 Mai 2010 à la Faculté des Sciences et Technique - Université Hssan II-Mohammedia)
- **K. Boumhara,** M.Tabyaoui, B. Tabyaoui, Abdelkebir Bellaouchou; Abdellah Guenbour. Etude de L'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide Chlorhydrique (1M) par l'huile essentielle de romarin. (20-21 Mai 2010 à la Faculté Polydisciplinaire de Taza - Université Sidi Mohamed Ben Abdellah).
- **K. Boumhara,** M.Tabyaoui, H. El Attari, B. Tabyaoui, M. Siniti. Etude de L'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide Sulfurique (0.5M) par l'huile essentielle de romarin. (12-13 Mars 2009 à la Faculté des Science et Technique de Béni-Mallal).
- **K. Boumhara,** M.Tabyaoui. Utilisation de L'huile essentielle de romarin comme agent d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu H_2SO_4 (0.5M). (28-30 Mai 2009 à la Faculté des Science – Université Abdelmalek Essadi Tétouan).
- **K. Boumhara,** M.Tabyaoui. Optimisation des rendements d'extraction d'HE de la plante romarin. (10-11 Juin 2008 à la Faculté Polydisciplinaire de Safi).

LISTES DES FIGURES

Figure 1 : Relations entre le métabolisme primaire et le métabolisme secondaire chez les végétaux. (G3P: glycéraldéhyde-3-phosphate, PEP: phosphoénolpyruvate, TCA: cycle de l'acide citrique).....	21
Figure 2 : les schémas de Biosynthèse des huiles essentielles.....	28
Figure 3 : les schémas de Biosynthèse des huiles essentielles.....	29
Figure 4 : Les étapes de l'obtention d'une huile essentielle.	30
Figure 5 : Montage d'extraction par Hydrodistillation.	31
Figure 6 : Montage d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.	32
Figure 7 : Montage d'extraction par hydrodiffusion	32
Figure 8 : Technique d'extraction par solvants	33
Figure 9 : Technique d'extraction par les corps gras.	34
Figure 10 : Montage d'extraction par les fluides supercritiques	35
Figure 11 : Extraction assisté par micro-ondes.....	36
Figure 12 : Structure chimique d'isoprène (C_5H_8)n.	37
Figure 13 : Structure Chimiques de quelques composés terpéniques.....	38
Figure 14 : Structure Chimiques de quelques composés aromatiques.....	38
Figure 15 : Chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur à ionisation de flamme	45
Figure 16 : La chromatographie liquide à haute performance (CLHP).....	47
Figure 17 : Feuilles <i>A. herba alba</i>	55
Figure 18 : L'espèce <i>A. herba alba</i>	55
Figure 19 : Répartition géographique et écologie	56
Figure 20 : <i>Artemisia Mesatlantica</i> dans son habitat naturel dans la région d'Ifrane au Maroc.	60
Figure 21 : Structure chimique de la Pulégone.....	68
Figure 22 : <u>Structure de la Phycocyanobiline</u>	73
Figure 23 : Structure Chimique de la Vasicine.....	73
Figure 24 : Structure de la molécule de Phyllanthin.....	74
Figure 25 : Adsorption de l'inhibiteur vert sur la surface de l'acier dans des solutions Acides : (a) Compétitive et (b) Coopérative.	74
Figure 26 : Structure chimique de la <i>Murrafoline</i> . 75	

Figure 27 : Structure chimique de l' <i>Ervatamine</i>	75
Figure 28 : structure chimique des Flavones	76
Figure 29 : Structure chimique de Ferutanol benzoate	78
Figure 30 : Structure chimique de la berbérine	81
Figure 31 : Structure chimique de l'acide caféique	82
Figure 32 : Corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal	85
Figure 33 : Représentation en milieu acide du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur et (b) avec inhibiteur.....	89
Figure 34: Représentation schématisée des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	90
Figure 35 : Bain Marie.....	95
Figure 36 : Le dispositif utilisé	97
Figure 37: Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation.....	98
Figure 38 : Droites de Tafel (détermination des paramètres électrochimiques).....	99
Figure 39 : Courbe de variation du potentiel en fonction de la densité de courant (détermination de la résistance de polarisation).....	100
Figure 40 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale	101
Figure 41 : Schéma d'une fonction de transfert.....	101
Figure 42 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.....	103
Figure 43 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).....	104
Figure 44 : Déphasage observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques	105
Figure 45 : Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.....	106
Figure 46 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge)	106
Figure 47 : Emission d'un photoélectron.....	107
Figure 48 : Microscope électronique à balayage (JEOL-5300).....	109
Figure 49: Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.	110

Figure 50 : Structures chimiques du composé majoritaire de l'huile essentielle d' <i>Artemisia Mesatlantica</i>	117
Figure 51 : Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de L'HEAM dans HCl 1M à 30°C en un temps d'immersion de 6 heures	119
Figure 52 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de L'HEAM dans HCl 1M à 30°C et pour un temps d'immersion de 6 heures.....	119
Figure 53 : Variation des $\text{Ln}C_R$ avec $\text{Ln}C_{\text{inh}}$ pour l'acier doux dans HCl 1M contenant HEAM.....	121
Figure 54 : Le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir d'HEAM sur la surface de l'acier doux dans HCl 1M à des températures différentes	123
Figure 55 : Modèle de l'Isotherme d'adsorption d'El-Awady de l' HEAM sur la surface de l'acier doux dans HCl 1M à différentes températures	124
Figure 56 : Variation de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température	126
Figure 57 : Courbe de Vant'Hoff pour le système acier /HEAM / HCl 1M.....	127
Figure 58 : Relation entre $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}/T$ et l'inverse de la température	128
Figure 59 : Droites d'Arrhenius calculées à partir de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différente concentration de l'HEAM.....	129
Figure 60 : Etat de transition dans HCl 1M en absence et en présence de l'HEAM.....	130
Figure 61 : Les courbes de polarisation pour l'acier au carbone dans HCl 1M contenant différentes concentrations de l'HEAM.....	134
Figure 62 : Diagrammes de Nyquist et de Bode pour l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec L'EAM après 6h d'immersion à 30°C	136
Figure 63 : Circuit électrique équivalent	137
Figure 64 : EIS diagrammes de Nyquist et de Bode pour l'acier au carbone dans HCl 1M pour 0,3 g/L de l'HEAM, donnés à l'aide de modèles structuraux de la figure.62	138
Figure 65 : Micrographies(MEB) de la surface de l'acier au carbone.	140
Figure 66 : Spectre XPS de Fe 2p3/2, Cl2p, O1s et C1s pour la surface de l'acier exposée à la solution (3g/l + HCl 1M) pendant 8h à 30°C	143
Figure 67 : le montage de distillation utilisé: appareil de Clevenger.....	147
Figure 68 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de L'HEAH.L dans HCl 1M à 25°C et pour un temps d'immersion de 6 heures	153
Figure 69 : Variation de l'efficacité de corrosion en fonction de la concentration de L'HEAH.L dans HCl 1M à 25°C et pour un temps d'immersion de 6 heures	153

Figure 70 : Modèle de l'isotherme de Langmuir C_{inh}/θ en fonction de C_{inh} à 25°C	154
Figure 71 : modèle de l'Isotherme d'adsorption d'El-Awady de l'HEAH sur la surface de l'acier doux dans HCl 1M à différentes températures	154
Figure 72 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de l'HEAH à différentes températures	156
Figure 73 : Variation de ΔG°_{ads} en fonction de la température dans HCl 1M.....	157
Figure 74 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration à différentes températures.	160
Figure 75 : Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration à différentes températures.	160
Figure 76 : Droites d'Arrhenius calculées à partir de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M.	161
Figure 77 : Variation de $\ln(C_R/T)$ en fonction de la température pour HCl 1M.	162
Figure 78 : Courbe de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de l'HEAH à 25°C.	163
Figure 79 : surface métallique après avoir été poli	165
Figure 80 : surface métallique après 6h d'immersion dans HCl 1 M.....	165
Figure 81 : surface métallique après 6 h d'immersion dans HCl 1 M pour 2.76 g.L^{-1} de l'HEAH	165
Figure 82 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile à 25°C .dans H_2SO_4	167
Figure 83 : Variation de l'efficacité de corrosion en fonction de la concentration de l'HEAH dans H_2SO_4 0.5M à 25°C et pour un temps d'immersion de 6 heures	168
Figure 84 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température pour différentes concentrations de l'huile dans H_2SO_4 0.5M.	170
Figure 85 : Variation de l'efficacité de l'inhibition en fonction de la concentration de l'HEAH pour différentes températures dans H_2SO_4 0.5M.	170
Figure 86 : Droites d'Arrhenius pour la vitesse de corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 0.5M	171
Figure 87 : Variation de $\ln(C_R/T)$ en fonction de la température pour H_2SO_4 0.5M.	172
Figure 88 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 0.5M en présence de l'HEAH à différentes températures.	173

Figure 89 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'HEAH à différentes températures.....	175
Figure 90 : Variation de ΔG°_{ads} en fonction de T(K) à différentes températures.....	177
Figure 91 : Courbe de polarisation de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0.5M contenant différentes concentrations de L'HEAH à 25°C	179
Figure 92 : Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 6h d'immersion à 25°C.	180

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les différentes enquêtes réalisées au Maroc sur les Plantes Aromatiques et Médicinales (PAM) et leur usage populaire	09
Tableau 2 : Propriétés thérapeutiques de quelques métabolites secondaires des plantes	22
Tableau 3 : Propriétés thérapeutiques de quelques métabolites secondaires des plantes	23
Tableau 4: La production mondiale en huiles essentielles et les plantes les plus exploitées	25
Tableau 5: Les grands pays importateur d'huiles essentielles dans le monde (Les chiffres sont par millions de dollars U.S)	25
Tableau 6 : Valeurs en Dh d'exportation des huiles essentielles au Maroc entre les années 1985 et 1996.....	26
Tableau 7 : Valeurs en Dh d'importation des huiles essentielles au Maroc entre les années 1985 et 1996.....	26
Tableau 8 : Aspect systématique d' <i>Artemisia herba alba</i>	55
Tableau 9 : Composants majoritaires (≥ 5.0) d'huiles essentielles d'espèces <i>Artemisia herba alba</i> distribuées dans les pays Maghrébins	57
Tableau 10 : Composants majoritaires (≥ 5.0) d'huiles essentielles d'espèces <i>Artemisia herba-alba</i> récoltées de différents pays.....	58
Tableau 11 : Etude systématique de l'espèce <i>Artemisia Mesatlantica</i>	59
Tableau 12 : Composition chimique de l'huile essentielle des parties aériennes de l' <i>Artemisia Mesatlantica</i> récoltées au Maroc en Mars 2010 entre Ifrane et Boulmane	61
Tableau 13 : Différent études réalisés sur l'inhibition de la corrosion par les H.E dans le milieu HCl	66
Tableau 14 : Condition de la chromatographie en phase gazeuse.....	114
Tableau 15 : Condition de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse	114
Tableau 16 : Composition chimique de l'huile essentielle d' <i>Artemisia Mesatlantica</i> au Maroc	116
Tableau 17: Paramètres de corrosion obtenue par des mesures de perte de poids pour l'acier doux dans HCl 1M contenant différentes concentrations de HEAM à 303 K	118

Tableau 18 : Paramètres de corrosion obtenus à partir de la perte de poids pour l'acier doux dans HCl 1M contenant différentes concentrations de HEAM à différentes températures.....	120
Tableau 19 : Paramètres cinétiques pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M contenant AMEO à différentes températures.....	122
Tableau 20 : Paramètres d'adsorption pour HEAM dans HCl 1M obtenus à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir à des températures différentes	123
Tableau 21 : Paramètres calculés pour le modèle isotherme d'absorption d'El-Awady en présence l'HEAM dans HCl 1M à différentes températures	125
Tableau 22 : Paramètre thermodynamique de l'HEAM en HCl 1M pour différentes température	126
Tableau 23 : Paramètres cinétique-thermodynamiques de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de l'HEAM.....	130
Tableau 24 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentration de l'HEAM pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par courbes de polarisation a 30 ⁰ C	133
Tableau 25 : Paramètres d'impédance dans HCl 1M à 30°C.....	139
Tableau 26: Les énergies de liaison (eV), l'intensité relative et leur affectation pour les principales lignes de noyau observées pour la surface d'acier au carbone traitée par L'HEAM.....	142
Tableau 27 : Composition chimique de l'acier doux.....	146
Tableau 28 : Condition de la chromatographie en phase gazeuse.....	147
Tableau 29 : Condition de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse	148
Tableau 30 : Composition de l'huile essentielle d' <i>Artémisia herba alba</i>	151
Tableau 31 : Efficacité d'inhibition et vitesse de corrosion en présence de l'huile de L'HEAH à 25 °C dans HCl 1M.....	152
Tableau 32 : paramètres de K _{ads} d'adsorption pour AMEO dans HCl 1 M obtenus à partir de Langmuir isotherme d'adsorption à des températures différentes	156
Tableau 33 : Variation de K _{ads} et ΔG°_{ads} en fonction de T(°C) dans HCl 1M	157
Tableau 34 : Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption de l'HEAH sur la surface de l'acier doux dans HCl 1M à différentes températures.....	158

Tableau 35 : Vitesse et l'efficacité de corrosion de l'échantillon d'acier doux dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAH à différentes températures.....	159
Tableau 36 : paramètres cinétiques-thermodynamiques de la corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAH, dans HCl 1M	162
Tableau 37 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentration de l'HEAH pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 30°C obtenus par courbes de polarisation.....	164
Tableau 38 : Résultats de l'étude gravimétrique à différentes concentrations de l'HEAH à 25°C dans H ₂ SO ₄	167
Tableau 39 : Effet de la concentration de l'HEAH sur les vitesses de corrosion de l'acier et Les efficacités d'inhibition à différentes températures dans H ₂ SO ₄ 0,5M	169
Tableau 40 : paramètres cinétiques-thermodynamiques de la corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAH, dans H ₂ SO ₄ 0.5M	172
Tableau 41 : Variation de K_{ads} et ΔG°_{ads} en fonction de T(K) dans H ₂ SO ₄ 0.5M.....	175
Tableau 42 : Paramètres d'adsorption de l'HEAH en H ₂ SO ₄ 0,5M obtenus par isothermes d'adsorption de Langmuir et Temkin à différentes températures	176
Tableau 43 : Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption de l'HEAH sur la surface de L'acier doux dans H ₂ SO ₄ 0.5M à différentes températures.....	177
Tableau 44 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentration de L'HEAH pour la corrosion de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0.5M obtenus par courbe de polarisation	179

SOMMAIRE

Introduction général	1
Première partie : Revue bibliographique	6
Chapitre I : Les plantes médicinales aromatiques.....	7
I-Terminologie	7
II-Historique	7
III- Les plantes médicinales et aromatiques à visée thérapeutique au Maroc.....	8
IV-Phytochimie des plantes aromatiques	20
IV-1.Introduction	20
IV-2.Métabolismes des végétaux supérieurs	21
IV-2.1.Métabolisme primaire	21
IV-2.2. Métabolisme secondaire	21
IV-3.Intérêts et fonctions des composés du métabolisme secondaire.....	22
Chapitre II : Les huiles essentielles	24
I- Définition et généralité sur les huiles essentielles	24
II- Les huiles essentielles au Monde et au Maroc.....	25
III- Répartition et localisation des huiles essentielles.....	26
IV- Biosynthèse des huiles essentielles (terpènes).....	27
V- Rôle des huiles essentielles chez les plantes.....	29
VI- Techniques d'extraction des huiles essentielles	29
VI.1- Extraction par hydro-distillation	30
VI.2- Extraction par entraînement à la vapeur d'eau	31
VI.3- L'hydrodiffusion	32
VI.4- L'expression à froid	32
VI.5- Extraction par solvants	33
VI.6- Extraction par les corps gras	33
VI.7- Extraction par les fluides supercritiques	34
VI.8- Extraction par micro-ondes	35
VII- Propriété physico-chimique.....	36
VIII- Composition chimique	36
VIII.1- Les composés terpéniques	37
VIII.1.1- Monoterpènes	37
VIII.1.2- Sesquiterpènes.....	37
VIII.2- Les composés aromatiques	37

VIII.3- Les composés d'origine diverses	38
IX- Facteurs influencent la composition chimique	
des huiles essentielles	39
X- Contrôle de qualité	39
X.1- L'espèce botanique	40
X.2- L'organe producteur (op).....	40
X.3- Le chémotype ou chimiotype de la plante (CT)	40
XI- Propriétés anti-infectieuses et de défense de l'organisme	40
XI.1- Propriétés antibactérienne	40
XI.1.1- Pouvoir antiviral	41
XI.1.2- Pouvoir antifongique	41
XI.1.3- Pouvoir antiparasitaire.....	41
XI.1.4- Pouvoir antiseptique	41
XI.1.5- Pouvoir antibiotique	41
XI.1.6- Pouvoir Insectifuge et insecticide	41
XI.1.7- Pouvoir cicatrisant et anti-brûlure	41
XI.2- Propriétés à visée neurotrope	41
XI.2.1- Pouvoir analgésique, antalgique et anesthésique	41
XI.2.2- Huiles essentielles calmantes et facilitant le sommeil	41
XI.3- Propriétés sur l'appareil cardio-circulatoire.....	41
XI.4- Propriétés endocrino-régulatrices.....	42
XI.5- Propriétés tonifiantes.....	42
XI.6- Propriétés digestives.....	42
XI.7- Propriétés immunorégulatrices.....	42
XII- Propriétés anticorrosif	42
XIII- Domaines d'utilisation	42
XIII.1- phytothérapie	42
XIII.2- En aéro-ionisation.....	43
XIII.3- En parfumerie et cosmétologie	43
XIII.4- En industrie alimentaire.....	43
XIII.5- Médecine dentaire.....	44
XIV- Les méthodes d'analyse des huiles essentielles	44
XIV.1- Chromatographie sur couche mince (CCM)	44
XIV.2- Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	45
XIV.3- chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse	
CPG/SM	45

XIV.4- Chromatographie en phase gazeuse couplée à l'olfactométrie (CPG/O)	46
XIV.5- La chromatographie liquide à haute performance (CLHP)	46
XIV.6- La Résonnance Magnétique Nucléaire RMN.....	47
XV- Toxicité des huiles essentielles	47
XV.1- Toxicité par voie orale	48
XV.2- Toxicité dermique	48
XV.3- Cytotoxicité.....	48
XV.4- Neurotoxicité	48
Conclusions	49
Chapitre III: aperçu bibliographique sur le genre <i>Artemisia</i>	50
I- Généralité	50
I.1- Présentation des astéracées (composées)	50
I.2- Les <i>Asteraceae</i> dans la médecine traditionnelle	51
II- Le genre <i>Artemisia</i>	53
II.1- Effet thérapeutique du genre <i>Artemisia</i>	53
III- L'espèce <i>Artemisia herba-alba</i>	54
III.1- Classification systématique de L' <i>Artemisia herba alba</i>	54
III.2- Description botanique.....	55
III.3- Habitat	55
III.4- Biologie	56
III.5- Ecologie.....	56
III.6- Les composants majoritaires d'huiles essentielles de l'espèce <i>Artemisia herba alba</i>	57
III.7- Terpènes de l' <i>Artemisia herba-alba</i>	59
IV- Etude botanique de l'espèce <i>Artemisia Mesatlantica</i>	59
IV.1- Systématique botanique.....	59
IV.2- Description botanique.....	59
IV.3- Rendement en huile essentielle du genre <i>Artemisia</i>	60
IV.4- Composition chimique des HE d' <i>Artemisia Mesatlantica</i> de la région d'Ifrane	61
Chapitre IV: Synthèse bibliographique relative à l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieux acides par des huiles essentielles et des extraits des plantes	64
I- Inhibiteurs de corrosion à base des huiles essentielles et des extraits des plantes	65

I.1- Inhibiteurs à base des huiles.....	66
I.2- Inhibiteurs à base d'extraits	72
I.2.1- Effet des substances naturelles sur le comportement des métaux en milieux acides chlorhydrique et sulfurique	72
I.2.2- Effet de l'addition des substances naturelles sur la corrosion du fer et de ses alliages en milieu acide chlorhydrique.....	76
I.2.3- Influence de l'addition des composés naturels sur la tenue à la corrosion du fer et de ses alliages en milieu acide sulfurique.	78
Chapitre V: Inhibition de la corrosion en milieu acide et méthodes d'évaluation du pouvoir inhibiteur	83
I- La corrosion	83
I.1- Définition	83
I.2- Types de corrosion	83
I.3- Formes de corrosion.....	84
I.4- Origine de la corrosion.....	85
I.5- Facteurs influençant le taux de la corrosion et moyens de lutte contre la corrosion.....	86
II- Inhibiteurs de la corrosion.....	86
II.1-Définitions et conditions d'utilisation	86
II.1.1- Définitions.....	86
II.1.2- Conditions d'utilisation.....	87
II.2- Mode d'action des inhibiteurs.....	88
II.3- Les grandes classes d'inhibiteurs.....	89
II.3.1- Les inhibiteurs organiques	90
II.3.2- Les inhibiteurs minéraux	91
II.4- Phénomènes d'adsorption des inhibiteurs	91
II.4.1- La physisorption	92
II.4.2- La chimisorption	92
II.4.3- Description du mécanisme d'adsorption.....	92
III- Techniques d'études et conditions expérimentales	94
III.1- Etude gravimétrique	94
III.2- Etude électrochimiques	95
III.2.1- Méthodes stationnaires	95
III.3- Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	100
III.3.1- Principe.....	100
III.3.2- Représentation traditionnelle des données	102
III.3.3- Utilisation de schémas électriques équivalents	103

III.3.4- Application aux études sur l'inhibition de la corrosion	105
IV- Techniques d'analyse de surface.....	106
IV.1- La spectroscopie des photo-électrons (XPS).....	106
IV.1.1- Principe	107
IV.1.2- Mode opératoire	108
IV.2- Analyse de surface : la microscopie électronique a balayage (MEB).....	108
Deuxième partie : Etude expérimentale	111
Chapitre I : Etude du pouvoir inhibiteur de l'huile essentielle de	
l'<i>Artemisia mesatlantica</i> de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M	112
I- Conditions expérimentales.....	113
I.1- Le matériel végétal.....	113
I.1.1- Extraction de l'huile essentielle des parties aériennes d' <i>Artémisia Mesatlantica</i>	113
I.1.2- Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CG-FID)	113
I.1.3- Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (CG-SM)	114
I.1.4- Identification des composés	115
I.2- Mesures gravimétriques	115
II- Résultats et discussion.....	115
II.1- Composition chimique de l'huile essentielle d' <i>Artemisia Mesatlantica</i>	115
II.2- Résultats des études gravimétriques	118
II.2.1- Effet de la concentration de l'HE sur les paramètres de la corrosion à 30°C	118
II.2.2- Effet de la température	120
II.2.3- Isotherme d'adsorption et les paramètres thermodynamiques.....	122
II.2.4- Paramètres cinétique - thermodynamiques de corrosion	128
III- Résultats des études électrochimiques	131
III.1- La cellule électrochimique	132
III.2- Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)	132
IV- Résultats des études spectroscopie d'impédance	134
V- Etude des micrographies de la MEB	139
VI - Analyse du film protecteur formé sur la surface de l'acier par spectroscopie des photoélectrons XPS.....	140
Conclusions.....	144
Chapitre II : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par huile de l'<i>artimisia herba alba</i> en milieu acide chlorhydrique 1M et sulfurique 0,5M	145
A. MATERIELS ET METHODES	146

I- Composition de l'acier	146
II- Préparation des solutions corrosives	146
III- Préparation de l'huile essentielle de l'armoise	146
IV- Chromatographie en phase gazeuse (GC/FID)	147
V- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse	148
VI- Identification des composés	148
VII- Mesures gravimétriques	148
VIII- Mesures électrochimiques	149
B. RESULTAT ET DISCUSSION	150
I- Etude de l'Effet de l'addition l'huile essentielle d'<i>Artemisia herba alba</i> sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide Chlorhydrique 1 M et Sulfurique 0.5 M	150
I.1- Composition chimique de l'huile essentielle de <i>l'Artemisia herba alba</i> ...	150
I.2- Résultats des études gravimétriques.....	151
I.2.1- Effet de la concentration de l' HEAH sur les paramètres de la corrosion à 25°C dans un milieu chlorhydrique 1M.....	152
I.2.2- Etude de l'isotherme d'adsorption à 25°C	154
I.2.3- Etude des isothermes d'adsorption de 30 à 70°C.....	155
I.2.4- Effet de la température sur la vitesse et l'efficacité de corrosion dans HCl 1M.....	158
I.3- Résultats des études électrochimiques	162
I.4- Etude des micrographies de la MEB	164
II- Etude de l'Effet de l'addition l'huile essentielle d'<i>Artemisia</i> sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide sulfurique 0,5M	166
II.1-Résultats des études gravimétriques	166
II.1.1- Effet de la concentration de l'HEAH sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité d'inhibition à 25°C.....	166
II.1.2- Effet de la température	168
II.1.3- Isothermes d'adsorption : détermination des paramètres thermodynamiques	173
II.2-Résultats des études électrochimiques.....	178
II.3-Formation de film organique par adsorption	179
Conclusions	181
Conclusion générale et Perspectives	182
Références bibliographiques	186
Résumé	221

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit Nationale Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [1].

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anti-corrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'association de métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'utiliser des inhibiteurs contenant des composés toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en oeuvre de traitements anti-corrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [2]. Les inhibiteurs étudiés dans le cadre de cette thèse rentrent dans cette dernière catégorie.

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en oeuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures (200-300 °C).

L'utilisation de l'huile des plantes comme inhibiteur de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreux composés organiques.

Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques condamnées par les directives européennes car écologiquement inacceptables [3].

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'applications étant le décapage ou le nettoyage et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément réparti, rouille, dépôts bactériens, etc...). L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques.

La recherche que nous avons menée dans ce travail, consiste à utiliser les huiles essentielles dans la protection des métaux en particulier l'acier au carbone. En effet comme on vient de le signaler, l'existence d'hétéroatomes (oxygène, doubles liaisons, noyaux aromatiques...) dans les centaines de molécules présentes dans les huiles essentielles peuvent apporter une solution en tant qu'inhibiteurs écologiques d'un certain nombre d'aciers doux ou aciers au carbone.

Dans l'étude qui va suivre nous envisagerons uniquement l'action de l'acide chlorhydrique et l'acide Sulfurique sur l'acier au carbone sans et avec d'inhibiteurs de corrosion. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigence :

- Ils doivent limiter la dissolution du métal.
- Ils doivent être efficaces à faible concentration.
- Ils doivent être thermiquement et chimiquement stables à haute température

L'inhibition de la corrosion par ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Les phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction. A savoir physisorption et la chimisorption.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'extraction des huiles essentielles d'*Artémisia (mesatlantica, herba alba)*. L'intérêt de cette étude est de définir le chémotype de cette huiles, en suite d'étudier sa capacité à jouer un rôle d'inhibiteur écologique dans la protection de l'acier au carbone au carbone contre la corrosion Ainsi, la structure de ce mémoire se divise en deux partie:

La première partie est consacrée à une étude bibliographique selon les chapitres suivant:

Le premier chapitre est consacre a l'étude bibliographique ou nous présenterons un aperçu général sur les plantes médicinales et leurs utilisations thérapeutique au Maroc, et déterminer les Métabolismes des végétaux supérieurs.

Le second chapitre passe en revue les généralités sur les huiles essentielles, un aperçu Bibliographique sur les activités biologiques, la toxicité des huiles essentielles et les techniques d'évaluation.

Le troisième chapitre est consacré un aperçu bibliographique sur le genre *Artemisia (mesatlantica, herba alba)*. Il présente en suite la composition chimique, les Propriétés et utilisation des huiles essentielles des deux espèces.

Le quatrième chapitre porte sur la synthèse bibliographique relative a l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieux acides par des huiles essentielles et des extraits des plantes.

Dans Le cinquième chapitre on doit présenter l'étude des phénomènes de la corrosion et les inhibiteurs engagés en milieu acide : différentes techniques d'évaluation de la corrosion et conditions expérimentales.

La deuxième partie est consacrée à une étude Expérimentale selon les chapitres suivant:

Le premier chapitre Nous avons étudié l'huile essentielle d'*Artémisia Mesatlantica* récoltée dans le Moyen Atlas précisément dans la région d'Ifrane.

L'intérêt de cette étude est de définir le chémotype de cette huile, en suite d'étudier sa capacité à jouer un rôle d'inhibiteur écologique dans la protection de l'acier au carbone contre la corrosion dans le milieu acide ; HCl 1M. L'étude a été réalisée par la technique gravimétrique et électrochimique (courbe de polarisation potentiostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique) à différentes température à fin de déterminer les paramètres thermodynamiques pour définir la nature de l'inhibition à savoir une chimisorption ou une physisorption. L'analyse et la caractérisation de la surface métallique traitée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie des photoélectrons (XPS).

Le deuxième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus de l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par l'huile de l'*Artemisia herba alba* dans les milieux acide HCl 1M, et H₂SO₄ 0,5 M.

Une discussion générale résumera l'ensemble des résultats obtenus et proposera les perspectives générales.

PREMIERE PARTIE

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

LES PLANTES MEDICINALES ET AROMATIQUES

I- Terminologie

Phytothérapie : est un mot d'origine grecque : « phyto » qui veut dire plante et « therapie » qui veut dire soigner. Autrement dit, au sens étymologique, c'est « la thérapeutique par les plantes » ; elle utilise les plantes ou les formes immédiatement dérivées des plantes, en excluant les principes actifs purs issus de celles-ci. Les plantes sont consommées sous plusieurs formes : en l'état (infusions) ou après transformation (teintures, extraits, médicaments à base de plantes...) [4 - 6].

Plante médicinale : définie par la pharmacopée par une plante dont au moins une partie possède des propriétés médicamenteuses. Egalement appelée « drogue végétale » [5].

Aromathérapie : branche de la phytothérapie, elle recourt aux extraits aromatiques des plantes (essences et huiles essentielles). Elle se différencie de la phytothérapie qui fait appel à l'ensemble des éléments contenus dans la plante [4 ; 7].

II- Historique

Les végétaux peuplaient la planète bien avant l'homme et ont d'abord servi à le nourrir via la cueillette puis la culture [7]. Leur emploi a rapidement évolué en constatant leurs propriétés thérapeutiques pour traiter les blessures et les maladies. L'utilisation des arômes était également connue des civilisations de l'antiquité pour des usages religieux, cosmétiques mais aussi thérapeutiques [8]. Ce sont les égyptiens (3150-1085 avant Jésus-Christ) de l'époque pharaonique qui furent les premiers à avoir recours aux plantes aromatiques pour embaumer les morts, avec notamment un mélange d'huiles essentielles comme l'huile de cèdre, de basilic [9 ; 10], et en utilisant des plantes aux propriétés antiseptiques connues comme le nard de l'Himalaya, la cannelle, le ciste, des produits de sécrétion aromatique comme l'encens ou la myrrhe [11]. En Grèce antique, Hyppocrate indiquait les bains aromatiques dans le traitement des maladies de la femme [8]. Et dans les grandes épidémies, on faisait brûler de la lavande, sarriette, romarin et de l'hysope [9]. En Inde, à l'âge d'or de la médecine ayurvédique coïncidant avec l'apogée du bouddhisme (de 327 av. J-C. à 750 apr. J-C.), on conseillait couramment les plantes médicinales et aromatiques pour différentes indications : massages, bains, hygiène, santé et diététique [8 ; 12]. Au 1er siècle apr. J-C., apparut le traité intitulé « De materia medica » écrit par Dioscoride, médecin et grand voyageur, dressant l'inventaire de 519 espèces de plantes et qui servira de référence dans la société Romaine et Arabe. Les arabes ont ainsi poursuivi les recherches sur les plantes

médicinales en devenant les premiers à mettre au point la distillation des plantes, permettant d'en extraire l'huile essentielle, il y a de cela plus de mille ans [13]. Cependant, avec les progrès de la science, l'avènement de la pharmacologie de synthèse (l'aspirine, la pénicilline...) et l'émergence de la médecine basée sur la preuve, l'usage des médicaments chimiques a pris son essor, et ce depuis la seconde guerre mondiale, tandis que la phytothérapie ainsi que l'aromathérapie ont perdu de leur intérêt.

Récemment, depuis le début des années 2000, il y a un retour en force vers cette discipline alternative. En effet, la prise de conscience par les patients et le personnel médical d'une image de plus en plus défavorable des médicaments de synthèse suite à l'apparition des effets indésirables, d'une efficacité parfois insuffisante ou nulle, l'émergence de résistances bactériennes...a renvoyé à nouveau vers l'usage de produits naturels à base de plantes médicinales qui semblent avoir de grands avantages. Ainsi, la phytothérapie médicale, aujourd'hui, creuse son chemin, se développe et se codifie. Des études scientifiques se multiplient prouvant de plus en plus l'efficacité thérapeutique des plantes, dont l'utilisation est plus réglementée selon des critères scientifiques et une démarche clinique rigoureuse pratiquée par des professionnels de la santé spécifiquement formés.

III-Les plantes médicinales et aromatiques à visée thérapeutique au Maroc

Le Maroc, de part sa situation géographique, constitue un climat et un cadre favorable à la culture d'une flore riche et variée. Sur les 7000 espèces et sous-espèces existantes, on retrouve environ 537 espèces endémiques du pays et 1625 rares ou menacées [14]. Le Maroc occupe ainsi la première place parmi les pays du Sud de la Méditerranée pour sa richesse en plantes endémiques. On compte 800 espèces potentiellement exploitables de Plantes Aromatiques et Médicinales (PAM) [15]. Vu cette richesse, le Maroc dispose d'un savoir-faire ancestral pour la médication par les plantes. En effet, il existe un véritable arsenal thérapeutique traditionnel de recettes et de pratiques au sein de notre pays, issus de traditions et de croyances, transmis à travers les générations et/ou recueillies auprès des herboristes, enrichi par les expériences personnelles ou celles des proches.

Cette pratique de la médecine traditionnelle est liée à plusieurs paramètres : âge, sexe, niveau d'étude, situation familiale, type de maladie, famille des plantes utilisées, connaissances sur la toxicité des plantes... [16 ; 17].

Plusieurs enquêtes ont été menées au Maroc dans l'optique de recenser et répertorier les PAM les plus fréquemment utilisées et collecter les informations sur les usages thérapeutiques

pratiqués par la population locale en fonction des différentes régions du pays et des pathologies à traiter (Tableau 1).

Tableau 1 : Les différentes enquêtes réalisées au Maroc sur les Plantes Aromatiques et Médicinales (PAM) et leur usage populaire

ETUDE	REGI ON ETUDI EE	FAMILLE DES PLANTES UTILISEES	NOM SCIENTIFIQUE OU GENRE	NOM COMMUN/ NOM LOCAL	USAGE POPULAIRE
El Rhaffari et al. 1999, 2002 [18, 19]	le sud- est du Maroc (Tafilal e)	les Asteraceae	<i>Anthemis, Anvillea, tractylis, Senecio Centaurea, Echinops bubonium</i>		Traitement des maladies digestives (19,3 %), dermatocosmétologie (14 %), système nerveux central et périphérique (9 %), sphère ORL (7,5 %), pathologie de la musculature et ossements (7 %), parasitoses (5,9%), appareil urinaire (5,6 %), appareil génital (5,5 %), appareil respiratoire (5,4 %), appareil circulatoire (5,3%), métabolisme et sécrétion (4,9 %), stomatologie (4,7 %), ophtalmologie (2,1 %), infection par germes pathogènes (1,9 %), empoisonnement et piqûre par venin (1,6 %), cancers et tumeurs (0,6%).
		Fabaceae	<i>Genista, Acacia, Retama, Ononis</i>		
		Poaceae	<i>Aristida, ymbopogon Stipa, Lygeum,</i>		
		Oleaceae	<i>Olea</i>		
		Lamiaceae	<i>Thymus, Forskahlea, Lavandula, Salvia, Marrubium, Teucrium,</i>		
		Brassicaceae	<i>Moretti, Alyssum, Anastatica</i>		
		Zygophyllaceae	<i>Zygophyllum, Balanite Fagonia</i>		
		Apiaceae	<i>Ammodaucus, Eryngium</i>		
		Asparagaceae	<i>Dipcadi, Urginea, Asparagus</i>		
		Rutaceae	<i>Ruta</i>		
		Euphorbiaceae	<i>Euphorbia</i>		
		Compositae	<i>Ormenis, Brocchia</i>		
		Solanaceae	<i>Withani, yoscyamus, Lycium</i>		
		Tamaricaceae	<i>Tamarix</i>		
		Cistaceae	<i>Helianthemum</i>		
		Plantaginaceae	<i>Globularia, Linaria</i>		
Hadouc he 2000 [20]	(Centre de Consult ation et de Traitem nt Dentair e CCTD) Ghafsa y de la provinc e de Taouna te (Hôpita l Hassan II)	Asteraceae	<i>Artemisia absinthium L. Artemisia esatlantica L. Atractylis gummifera Matricaria camomilla L.</i>	Absinthe (chiba) Armoise (schi'h) Chardon à glu (addad) Matricaire (babnuj)	Affections bucco- dentaires : algie dentaire, aphtes, hémorragie, gingivite, herpès labial, mauvaise haleine, stomatite.
		Amaryllidaceae (el kharroub)	<i>Cerantia sibirica L.</i>	Caroubier	
		Lamiaceae	<i>Ocimum basilicum L. Origanum marjorana L. Marrubium vulgare L. Lamium album Salvia officinalis L. Thymus serpyllum</i>	Basilic (habaq) Marjolaine (mardaddouche) Marrube blanc (marriout) Ortie blanche (harrigua) Sauge (salmya) Thym (zaatar)	
		Lythraceae	<i>Punica granatum L.</i>	Grenadier (roummen)	
		Fabaceae	<i>Lawsonia inermis Roxb Ammi visnaga Lam Glycyrrhiza glabra L.</i>	Henné (henna) Réglisse (arq sus)	
		Nitrariaceae	<i>Peganum harmala L.</i>	Harmel (harmal)	
		Malvaceae	<i>Althaea officinalis L.</i>	Mauve (el khobiza)	
		Apiaceae	<i>Coriandrum sativum L.</i>	Coriandre (al quazbur)	

		Myrtaceae	<i>Myrtus communis</i> L. <i>Eucalyptus globulus</i> L. bill <i>Eugenia caryophyllata</i> Wight	Myrte (rihane) Eucalytus (kallitus) Giroglier (oud anouar)	
		Fagaceae	<i>Quercus suber</i>	Chêne- liège (d'bagh)	
		Apocynacées	<i>Nerium oleander</i> L.	Laurier rose (defla)	
		Salvadoracées	<i>Salvadora persica</i> garcin	Souak (oud el araq)	
		Amaryllidaceae	<i>Allium sativum</i> L.	Ail (thoum)	
		Ranunculacées	<i>Nigella sativa</i> L.	Nigelle (sanouj)	
		Juglandacées	<i>Juglans regia</i> L.	Noyer (gouz, guerguaa)	
		Oléacées	<i>Olea europeae</i> L.	Olivier (zeitoun)	
		Iridacées	<i>Crocus sativus</i> L.	Safran (zaâfran l'horrr)	
Hseini et al. 2007 [21]	la région de Rabat (Maroc occiden tal)	Lamiaceae, Zingiberaceae, Ranunculaceae, Asteraceae, Liliaceae, Poaceae, Ranunculaceae, Myrtaceae, Araliaceae, Juglandaceae, Juncaceae, Chenopodiaceae, Urticaceae, Caryophyllaceae, Lauraceae, Papaveraceae, Brassicaceae, Rosaceae, Leguminosae, Rutaceae, Zygophyllaceae, Rhamnaceae, Cactaceae, Thymeleaceae, Lythraceae, Punicaceae, Oleaceae, Apocynaceae, Solanaceae, Myristicaceae, Verbenaceae	<i>Mentha pulegium</i> L. <i>Origanum compactum</i> Benth., <i>Zingiber</i> <i>officinale</i> Rosc., <i>Nigella</i> <i>sativa</i> L., <i>Marrubium</i> <i>vulgare</i> L., <i>Lepidium</i> <i>sativum</i> L., <i>Allium sativum</i> L.	Menthe pouliot, origan, gingembre, Nigelle, marrube blanc, Moutarde, Ail	Maladies de l'appareil respiratoire
			<i>Trigonella foenum- graecum</i> L., <i>Mentha</i> <i>suaveolens</i> Ehrh., <i>Cuminum</i> <i>cuminum</i> L., <i>Punica granatum</i> L., <i>Aloysia citriodora</i> Links, <i>Artemisia herba alba</i> Asso	Fenugreek, Menthe à feuilles rondes, Cumin, Grenadier, Verveine citronnelle, absinthe blanche	Maladies de l'appareil digestif
			<i>Chenopodium ambrosioides</i> L., <i>Eucalyptus globulus</i> Labill., <i>Marrubium vulgare</i> L., <i>Citrus limon</i> (L.) Burm., <i>Allium cepa</i> L., <i>Trigonella</i> <i>foenum graecum</i> L., <i>Allium</i> <i>sativum</i> L.	Thé du Mexique, Gommier bleu, Marrube blanc, Citron, Ognion, Fenugreek, Ail.	Maladies de l'appareil circulatoire
			<i>Lawsonia inermis</i> L., <i>Rosa</i> <i>canina</i> L., <i>Daphne gnidium</i> L., <i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb., <i>Peganum harmala</i> L., <i>Lavandula vera</i> DC., <i>Nicotiana glauca</i> Graham	Henné, Rosier des chiens, Lin sauvage, Giroflier, Harmal, Lavande officinale, Tabac arborescent	Maladies de la peau
			<i>Lavandula vera</i> DC., <i>Cinnamomum cassia</i> Blume, <i>Origanum</i> <i>compactum</i> Benth., <i>Ranunculus muricatus</i> L., <i>Aloysia citriodora</i> Links, <i>Lavandula dentata</i> L., <i>Echinops spinosus</i> L.	Lavande officinale, cannelle de Chine, Origan, Pied-de-coq, Verveine citronnelle, Lavande dentée, Chardon bleu	Maladies de l'appareil génital
			<i>Herniaria hirsuta</i> L., <i>Zea</i> <i>mays</i> L., <i>Lavandula vera</i> DC., <i>Ziziphus lotus</i> (L.) Lam., <i>Opuntia ficus- barbarica</i> A. Berger, <i>Juncus</i> sp.	Calice poilu, Zea mays L., Lavande officinale,, jujubier sauvage, figuier de barbarie, Jones.	Maladies de l'appareil urinaire
			<i>Aloysia citriodora</i> Links, <i>Marrubium vulgare</i> L., <i>Coriandrum sativum</i> L., <i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb., <i>Papaver</i> <i>somniferum</i> L., <i>Matricaria</i> <i>chamomilla</i> L.,	Verveine citronnelle, Marrube blanc, Coriandre, Giroflier, Opium, Camomille, noix de muscade.	Maladies du système nerveux

			<i>Myristica fragrans</i> Houtt.		
			Pennisetum typhoides (Burm.) Stapf. & Hubb., Juglans regia L., Mentha suaveolens Ehr., Urtica cf. urens L., Nigella sativa L., Nerium oleander L., Ajuga iva (L.) Schreb.	Mil, Noyer commun, Menthe à feuilles rondes, L'Ortie brûlante, Nigelle, Laurier rose, pins au sol.	Maladies du squelette
			Allium sativum L., Olea europaea L.	Ail, Olivier	Maladies de l'appareil visual
			Artemisia absinthium L., Asphodelus microcarpus 5 Salzm. & Viv., Olea europaea L., Ruta graveolens L., Allium sativum L., Marrubium vulgare L	Absinthe, Asphodèle à petits fruits, Olivier, Rue commune, Ail, Marrube blanc.	Maladies de l'appareil auditif
Mehdoui et al 2007 [17]	Commune d'Imin' Tlit (Province d'Essaouira)	Lamiaceae	<i>Lavandula maroccana</i>	Lavande	Maladies de l'appareil digestif (50%) Maladies de la peau (15%), de l'appareil circulatoire (13%), de l'appareil respiratoire (10%) et de l'appareil génital (5%). Maladies (appareils visuel, osseux, urinaire, et auditif, et système nerveux) (moins de 7 %).
			<i>Lavandula dentata</i>	Lavande à feuilles dentées (Ijerch)	
			<i>Marrubium vulgare</i>	Marrube blanc (Ifzi)	
			<i>Rosmarinus officinalis</i>	Romarin (Yazir)	
			<i>Teucrium polium</i>	Germandrée en capitule	
			<i>Teucrium polium</i>	Germandrée en capitule	
			<i>Thymus broussonetii</i>	Thym de Broussonet (Azoukni)	
		Asteraceae	<i>Artemisia herba alba</i> <i>Atractylis gummifera</i> <i>Centaurea chamaerhaponticum</i> <i>Warionia saharae</i>	Armoise blanche (Izri) Chardon à glu (Addad) (Tafghra) (Afezdad)	Maladies digestives
		Liliaceae	<i>Allium sativum</i> <i>Asphodelus microcarpus</i> <i>Smilax aspera</i> Salsepareille <i>Urginea maritima</i>	Ail (Tiskert) Asphodèle (Ighri) (Tanechfalt) Scille/ Urginée	
		Anacardiaceae	<i>Pistacia lentiscus</i> <i>Rhus pentaphylla</i>	Lentisque (Titekt) Sumac (Azad/tazadt)	
		Ranunculaceae	<i>Nigella sp</i> <i>Ranunculus arvensis</i>	Nigelle(Shanouj) Ouden lhalouf	
Lahsisse et al. 2009 [22]	la région de zaër (Maroc occidental)	Anacardiaceae	<i>Pistacia atlantica</i> Desf. <i>Pistacia lentiscus</i> L. <i>Rhus pentaphylla</i> Desf.	Pistachier de l'Atlas (Btem) Lentisque (Drou) Tizgha (Sumac vernis)	Maladies digestives
		Apiaceae (umbelliferae)	<i>Ammodaucus leucotrichus</i> Coss. et Dur. <i>Carum carvi</i> L. <i>Elaeoselinum asclepium</i> (L.) <i>Eryngium triquetrum</i> Vahl <i>Foeniculum vulgare</i> Mill.	Cumin laineux (Kammûn sofi) Carvi (Karwiya) Bertol.(Arq yabû) Panicaud (Mrizla) Fenouil officinal (Besbass)	
		Apocynaceae	<i>Nerium oleander</i> L.	Laurier rose (Defla)	gale, vermine et chute des cheveux (en friction externe), comme hypoglycémiant. Maux dentaires (en gargarisme)

	Aristolochiaceae	Aristolochiaceae	Aristoloché (Bereztum)	Maladies digestives et pour provoquer l'avortement chez les femmes.
	Asclepiadaceae	<i>Caralluma europaea</i> Guss.	(Daghmous)	Maladies respiratoires, maladies gynécologiques
	Asteraceae	<i>Artemisia absinthium</i> L.	Absinthe (Chiba)	Contre la lithiase rénale, les maux d'estomac et comme antidiabétique
		<i>Artemisia herba-alba</i> Asso	Armoise blanche (Chih el khrissi)	Contre les vers intestinaux, les refroidissements, les douleurs gastriques, les maux urinaires et comme antidiabétique.
		<i>Atractylis gummifera</i> L.	Chardon à glu (Dâd)	Comme assouplissant des cheveux et antipelliculaire (en association avec le henné). Contre la fièvre et le rhume (en inhalation).
		<i>Cynara cardunculus</i> L.	Cardon cultivé (Khorchef)	Maladie hépatique
		<i>Cynara humilis</i> L.	Chardon (Timta)	Maladies hépatiques
		<i>Echinops spinosus</i> L.	Echinops (Tasekra)	Maladies digestives, urinaires, gynécologiques (règles douloureuses, accouchement)
		<i>Dittrichia viscosa</i> (L.) Greuter (syn. <i>Inula viscosa</i> (L.) Aiton	Aunée visqueuse (Terrahla)	Maladies digestives et urinaires
		<i>Ormenis mixta</i> (L.) Dumort.	Camomille du Gharb (Hellâla)	Contre la fièvre et les douleurs abdominales
		<i>Rhaponticum acaule</i> (L.) DC.	Rhapontique à tige courte (Tafgha)	Maladies respiratoires, digestives et hépatiques
		<i>Scolymus hispanicus</i> L.	Scolyme d'Espagne (Garnina)	Comme antidiabétique
	Brassicaceae (cruciferae)	<i>Lepidium sativum</i> L.	Cresson alénois (Hab rchad)	Maladies respiratoires (toux, asthme, bronchites), digestives (maux de ventre), troubles sexuels (impuissance, stérilité) et comme réchauffant.
	Cactaceae	<i>Opuntia ficus-indica</i> (L.) Mill.	Figuier de barbarie (Hendiya)	Maladies rénales (calculs rénaux, incontinence nocturne). Comme cataplasme antiinflammatoire et émollient dans les contusions douloureuses
	Caryophyllaceae	<i>Corrigiola telephiifolia</i> Pourr.	Corrigiola (Sarghina)	Maladies digestives (maux d'estomac), respiratoires et les

				affections rhumatismales. Comme fortifiante et apéritive.
		<i>Herniaria glabra</i> L.	Herniaire (Hrras lehjar)	Maladies rénales (calculs rénaux).
	Cistaceae	<i>Cistus albidus</i> L.	Ciste blanc (Tuzzala)	Contre les douleurs gastriques et comme hypoglycémiant. Contre les abcès.
		<i>Cistus monspeliensis</i> L. .	Ciste de Montpellier (Tuzzalabéda,)	Contre les douleurs d'estomac et pour traiter les blessures
	Cupressaceae	<i>Juniperus phoenicea</i> L.	Genévrier rouge	(Ar'âr) Comme hypoglycémiant
		<i>Tetraclinis articulata</i> (Vahl) Mast.	Thuya de Berbérie (Ar'âr)	Maladies digestives (émétique dans divers épisodes d'intoxication). Hypoglycémiant. Pour les soins des cheveux (associée au Henné).
	Ericaceae	<i>Arbutus unedo</i> L.	Arbousier (Sasnu)	Maladies urinaires (calculs urinaires) et digestives (douleurs gastriques).
	Euphorbiaceae	<i>Euphorbia falcata</i> L.	Euphorbe en faux (Hayat ennufûs)	Maladies rénales (calculs rénaux, rétention urinaire) et comme aphrodisiaque
		<i>Mercurialis annua</i> L.	Mercuriale annuelle (Harrigua melsa)	Maladies rénales (douleurs des Reins).
		<i>Ricinus communis</i> L.	Ricin (Kherwaê)	Contre la fièvre (en cataplasme ou en inhalation)
	Fabaceae	<i>Astragalus lusitanicus</i> Lam.	Astragale (Fwila)	Maladies rhumatismales (enflures, arthroses et luxations)
		<i>Trigonella foenum-graecum</i> L.	Fenugrec (Helba)	Contre les douleurs d'estomac, l'amaigrissement, les bronchites, comme hypoglycémiant et dépuratif.
	Fagaceae	<i>Quercus ilex</i> L.	Chêne vert (Korrich)	Contre les douleurs gastriques
		<i>Quercus suber</i> L.	Chêne liège (Fernan)	Contre les maux de l'estomac et des intestins, et la chute des cheveux (associé au henné).
	Juncaceae	<i>Juncus acutus</i> L. et <i>Juncus maritimus</i> Lam.	Jonc (Smar)	Contre les calculs rénaux et comme diurétique. (associées aux stigmates de Maïs, aux fleurs de Figuier de Barbarie et aux rhizomes)
	Lamiaceae	<i>Ajuga iva</i> (L.) Schreb.	Ivette musquée (Chendgoura)	Contre les troubles gastriques, les douleurs rhumatismales, les règles douloureuses, la stérilité féminine, comme

					antidiabétique, anticancéreuse, vermifuge et réchauffant.
			<i>Lavandula multifida</i> L.	Lavande (Kohîla)	Contre la toux et les désordres gastrointestinaux
			<i>Lavandula angustifolia</i> Mill. (= <i>L. officinalis</i> Chaix, <i>L. vera</i> DC.)	Lavande vraie (Khzama fassiya)	Contre la toux, l'asthme, les bronchites et les refroidissements.
			<i>Lavandula stoechas</i> L.	Lavande stoechade (Halhal)	Contre la grippe, le rhume, la toux, la bronchite, les douleurs d'estomac et comme hypoglycémiant.
			<i>Marrubium vulgare</i> L.	Merrîwa, Marrube blanc	Contre la fièvre, et pour la cicatrisation des abcès et des furoncles (En usage externe)
			<i>Mentha pulegium</i> L.	Menthe pouliot (Fliyu)	Refroidissements, rhume, de grippe, bronchite, toux et douleurs (en inhalation, en infusion ou en décoction).
			<i>Mentha suaveolens</i> L.	Menthe à feuilles rondes (Marseta)	Douleurs gastriques, diarrhées, refroidissements, fièvre et affections respiratoires. En cataplasme ou en inhalation, les feuilles sont recommandées en cas de fièvre.
			<i>Mentha viridis</i> L.	Menthe verte (Na'na')	Comme digestif et rafraîchissant. Contre les maux de tête et les brûlures.
			<i>Origanum compactum</i> Benth. U.L.	La tige feuillée Origan à inflorescence compacte (Za'tar)	Contre les affections gastro-intestinales, la diarrhée et comme hypoglycémiant. En gargarisme, elle est employée contre les affections de la bouche et, en inhalation, contre la grippe et le rhume.
			<i>Rosmarinus officinalis</i> L.	Romarin (Azir)	Contre les douleurs d'estomac, les refroidissements, les bronchites, les règles douloureuses et comme hypoglycémiant. En usage externe, comme vulnéraire et résolutif des contusions, des plaies et des abcès
			<i>Salvia verbenaca</i> L.	Sauge verveine (Khiyata)	Appliquées, en cataplasme, sur les plaies et les abcès vidés pour faciliter leur cicatrisation
			<i>Satureja calamintha</i> (L.) Scheele U.L. : La tige	Calament (Manta)	Contre la fièvre, la grippe, les douleurs

			feuillée est utilisée		gastriques et comme rafraîchissant (en infusion dans du thé).
	Liliaceae	<i>Asparagus officinalis</i> L.	Asperge (Sekkûm)	Contre les rhumatismes et la bronchite. En gargarisme, contre les maux dentaires	
		<i>Asphodelus microcarpus</i> Salzm. et Viv.	Asphodèle à petits fruits (Berwag)	Traitement des affections de l'oreille et dans les soins des abcès (en application locale).	
	Linaceae	<i>Linum usitatissimum</i> L.	Lin (Zerî'at l-kettân)	Contre la toux, l'asthme, les inflammations des voies urinaires (mêlées au miel) et comme apéritif.	
	Lythraceae	<i>Lawsonia inermis</i> L.	Henné (Henna)	Contre les douleurs gastriques. En application locale pour le traitement des cheveux et l'embellissement des mains et des pieds, sur les eczémas, les furoncles, les abcès, les gerçures et les contusions.	
	Malvaceae	<i>Malva sylvestris</i> L.	Grande mauve (Khobbeyza)	Contre la bronchite et les affections gastro- intestinales. contre les douleurs dorsales (en application locale)	
	Moraceae	<i>Ficus carica</i> L.	Figuier (Kerma)	Contre la fièvre (en inhalation). Traitement des verrues (en application locale). Les figes séchées sont considérées comme énergétiques.	
	Myrtaceae	<i>Myrtus communis</i> L.	Myrte (Rayhan)	Contre les maux d'estomac et comme purgatif. Contre la fièvre (en inhalation). Pour noircir et assouplir les cheveux (mêlé au henné).	
	Oleaceae	<i>Phillyrea angustifolia</i> L. et <i>Phillyrea latifolia</i> L.	Phyllaire (Ûd lehmer)	Contre les douleurs intestinales	
	Palmae	<i>Chamaerops humilis</i> L.	Palmier nain (Dûm)	Comme antidiabétique et comme remède des atteintes gastriques et intestinales. contre la chute des cheveux (associées au henné).	
		<i>Phoenix dactylifera</i> L.	Palmier dattier (Nkhel)	Comme aphrodisiaque et anti-diarrhéique. Pour les soins des yeux.	
	Poaceae (Gramineae)	<i>Agropyrum repens</i> (L.) Pal. Beauv.	Chiendent (Njem)	Contre les calculs rénaux.	
		<i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers.	Chiendent (Njem)	Même utilisation qu' <i>Agropyrum repens</i> .	
		<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Steud.	Roseau (Qseb)	Pour faire pousser les cheveux (associées au	

				henné)
	Renonculaceae	<i>Delphinium staphysagria</i> L.	Dauphinelle staphysaigre (Habbet răs)	Pour les soins des cheveux (associées au henné).
		<i>Nigella sativa</i> L.	Nigelle (Sanûj)	contre les douleurs gastrointestinales, le rhume, la grippe, l'asthme, le rhumatisme, les affections pulmonaires (associées au miel), comme antidiabétique.
		<i>Ranunculus bullatus</i> L.	Renoncule (Wden l'hallûf)	Contre les règles douloureuses, les maux d'estomac et pour activer l'accouchement.
	Rhamnaceae	<i>Ziziphus lotus</i> (L.) Lam.	Jujubier (Sedra)	Contre les calculs rénaux (associés aux fruits du jonc, au style de maïs, au chiendent et aux fleurs de figuier de barbarie). Traitement des furoncles et abcès.
	Rosaceae	<i>Rosa canina</i> L.	Eglantier (Ward)	Traitement des cheveux (associés au myrte, au clou de girofle et au henné)
	Rubiaceae	<i>Rubia tinctoria</i> L.	Garance des teinturiers (Fuwa)	Contre la jaunisse et les maladies hépatiques. Dépurative et augmente le volume du sang.
	Rutaceae	<i>Ruta montana</i> L.	Rue sauvage (Fijel)	Contre les maux d'estomac, les affections de l'appareil respiratoire et les maladies du foie
	Solanaceae	<i>Mandragora autumnalis</i> Bertol.	Mandragore (Bid al ghul)	Contre les abcès, les furoncles et les douleurs rhumatismales
		<i>Solanum linnaeanum</i> Hepper et Jaeger (= <i>S.</i> <i>sodomaeanum</i> L., nom.rej.)	Morelle de Sodome (Hedja)	Traitement de dermatoses.
	Thymeleaceae	<i>Daphne gnidium</i> L.	Garou (Lezzâz)	Traitement des cheveux (croissance, assouplissement et dégraissage) en association avec le henné.
		<i>Thymelea lythroides</i> Barr. et Murb.	Passerine (Metnan)	Contre les maux urinaires et les calculs rénaux. Contre la teigne (associées au henné).
	Verbenaceae	<i>Aloysia citriodora</i> L.	Verveine odorante (Lwiza)	Contre les douleurs abdominales et comme hypotenseur et rafraîchissant.
		<i>Vitex agnus - castus</i> L.	Gattilier (Kherwaâ dial maâ)	Contre les calculs rénaux, les maux urinaires (mélangées au miel) et comme réchauffant dans les refroidissements.

		Zingiberaceae	<i>Alpinia officinarum</i> Hance	Galanga officinal (Khodenjal)	Contre le rhume, la grippe, le refroidissement, les règles douloureuses et comme réchauffant.
		Zygophyllaceae	<i>Peganum harmala</i> L.	Harmel (Harmel)	Contre les douleurs intestinales. Pour les soins des cheveux (en association avec des clous de girofle)
Benkhni et al. 2006 et 2007 [16]	Région de Mechra à Bel Ksiri (Région du Gharb du Maroc)	Lamiaceae (12,08 %) Apiaceae (10,07%), Poaceae (8,05%), Solanaceae (5,37 %), Fabaceae (4,70 %)			troubles métaboliques (22,65 %), troubles digestives (16,02 %), affections ostéo articulaires (11,07 %), affections urogénitales (10,49 %), affections cutanées (8,84 %), soins des cheveux (7,73 %), troubles respiratoires et affections hépatiques ayant le même pourcentage (4,42%) et maladies rénales (3,87%). Autres maladies (10,49 %)
Ghourri et al. 2007-2011 [23]	Tan-Tan (Sud du Maroc)	Asteraceae,	<i>Artemisia herba alba</i>	Armoise	Contre diabète
		Cucurbitaceae,	<i>Citrullus colocynthis</i>	Coloquinte	
		Cupressaceae,	<i>Juniperus phoenicea</i>	Genévrier rouge	
		Fabaceae,	<i>Lupinus albus</i> <i>Trigonella foenumgraecum</i> <i>Vicia sativa</i>	Lupin blanc Fenugrec Vesce cultivée	
		Plantaginaceae,	<i>Globularia alypum</i>	Globulaire turbith	
		Juglandaceae,	<i>Juglans regia</i>	Noyer	
		Lamiaceae,	<i>Ajuga iva</i> <i>Marrubium vulgare</i> <i>Salvia officinalis</i>	Ivette musquée Marrube blanc Sauge	
		Rosaceae,	<i>Prunus amygdalus</i>	Amandier	
		Zygophyllaceae,	<i>Zygophyllum gaetulum</i>	Zygophylle	
		Poaceae,	<i>Hordeum vulgare</i>	Orge	
		Aristolochiaca,	<i>Aristolochia longa</i>	Aristolochie	
		Rhamnaceae,	<i>Ziziphus lotus</i>	Jujubier	
		Oleaceae,	<i>Olea europaea</i>	Olivier	
		Apocynaceae,	<i>Nerium oleander</i>	Laurier rose	
		Solanaceae	<i>Capsicum frutescens</i>	Piment enrage	
Salhi et al. 2010 [24]	ville de Kénitra (Nord ouest du Maroc)	Lamiaceae (22,58%), Asteraceae (6,45%), Apiaceae (4,84%), Caryophyllaceae (4,84%).			Traitement des affections digestives (26,15%), affections dermatologiques (10%), affections obstétriques et gynécologiques (17,70%), affections respiratoires (16,15%).
El Midaoui et al. 2011 [25]	Région de Khenifra (montagnes du	Lamiaceae, Asteraceae, Rosaceae, Chenopodiaceae, Papaveraceae, Caryophyllaceae,			

	Moyen atlas)	Cupressaceae, Rutaceae, Anacardiaceae et Zygophyllaceae			
Guessous 2011-2012 [26]	Villes de Rabat et Kénitra	Salvadoraceae	<i>Salvadora persica</i>	Miswak	Parodontopathies : tuméfaction gingivale (77,7%), mauvaise haleine (63,1%) et saignement gingival (75,7%)
		Lamiaceae	<i>Thymus vulgaris</i>	Thym	
			<i>Salvia officinalis</i> <i>Marrubium vulgare</i> <i>Mentha pulegium</i>	Sauge Marrube Blanc Menthe Pouliot	
		Myrtaceae	<i>Syzygium aromaticum</i>	Girofle	
		Apiaceae	<i>Ammi visnaga</i>	Khella	
		Oleaceae	<i>Olea europaea L.</i>	Olivier	
		Asteraceae	<i>Artemisia herba-alba</i>	Armoise blanche	
Zeggwagh et al. 2013 [27]	la ville de Fès (centre du Maroc)	Lamiaceae (23.33%), Les Apiaceae (13,33%) et les Asteraceae (10 %).			Affections urinaires (21%), maladies de l'appareil digestif (19.6%), des maladies rhumatologiques (18.2%) et maladies dermatologique (16.8%). Autres maladies (pulmonaire, gynécologique, auditif, système nerveux et autres) 24.4%
			Artemisiae absinthium, Artemisia vulgaris, Ceratonia siliqua, Cinnamomum, Zeylanicum, Citrullus colocynthis, Citrus limonia, Cocos nucifera, Coriandrum, Sativum, Crocus sativus, Fragaria vesca, Mentha piperita, Myristica fragrans, Myrtus communis, Nigella sativa, Ocimum basilicum, Ormenis mixta, Papaver, Somniferum, Peganum harmala, Phoenix dactylifera, Pimenta officinalis, Pimpinella anisum, Prunus amygdalus, Punica granatum, Quercus suber, Raphanus sativus, Ricinus communis, Rosa centifolia, Rosmarinus officinalis, Ruta graveolens, Salvadora persica, Sesamum indicum, Thymus serpyllum, Thymus vulgaris, Trigonella foenumgraecum, Vitis vinifera, Zea mays, Zingiber Officinale.	Absinthe, armoise, Caroube, Cannelle, Coloquinte, Citron, Noix de coco, Coriandre, Safran, Fraise, menthe, Muscadier, Myrte, Nigelle, Basilic, Camomille, Pavot, Harmel, Dattes, Piment de Jamaïque, Anis, Amande douce, Grenadier, Chêne, Radis, Ricin, Rose, Romarin, Rue, Souak, Sésame, Serpolet, Thym, Fénugrec, Raisin sec, Maïs, Gingembre	Maladies du système digestif
			Allium sativum, Argania spinosa, Artemisia vulgaris, Atropa belladonna, Brassica rapa, Cinnamomum zeylanicum, Corylus	Ail, Argan, Armoise, Belladone, Rave, Cannelle, Noisetier commun, Cumin noir, Olivier, Pavot	Maladies du système cardio-vasculaire

			avellana, Nigella sativa, Olea europaea, Papaver rhoeas, Pimenta officinalis, Punica Granatum, Rosmarinus officinalis, Sesamum indicum, Thymus vulgaris, Trigonella foenumgraecum, Viola odorata, Vitis vinifera, Prunus amygdalus.	commune, quatre-épices, Grenade, Romarin, Sésame, Thym, Fenugrec, violet de bois, Vigne commune, Amande.	
			Atropa belladonna, Citrullus colocynthis, Lavandula officinalis, Malus pumila, Mentha piperita, Myrtus communis, Ormenis mixta, Papaver rhoeas, Papaver somniferum, Peganum harmala, Petroselinum sativum, Pimenta officinalis, Prunus amygdalus, Rosa centifolia, Ruta graveolens, Sesamum indicum, Thymus vulgaris.	Belladone, Coloquinte, Lavande, Pomme, Menthe poivrée, Myrte commun, Camomille marocaine, Pavot commune, Pavot à opium, Harmel, Persil, Quatre-épices, Amande, Chou rose, Rue, Sésame, Thym.	Maladies neurologiques
			Argania spinosa, Citrus limonia, Cocos nucifera, Corylus avellana, Lawsonia inermis, Peganum harmala, Pimenta officinalis, Prunus amygdalus, Quercus suber, Raphanus sativus, Rosa centifolia, Ruta graveolens, Sesamum Indicum.	Argan, Mandarin, Noix de coco, Noisetier, Henné, Harmel, Quatre-épices, Amande, Chêne-liège, Radis, Chou rose, Rue, Sésame.	Maladies de la peau
			Citrullus colocynthis, Ocimum basilicum, Ormenis mixta, Papaver somniferum, Peganum harmala, Petroselinum sativum, Pimpinella anisum, Ricinus communis, Rosa centifolia, Ruta graveolens, Zingiber officinale.	Coloquinte, Basilic, Camomille marocaine, Pavot à opium, Persil, Anis, Ricin, Chou rose, Gingembre.	Maladies gynécologiques
			Atropa belladonna, Citrullus colocynthis, Myrtus communis, Ocimum basilicum, Olea europaea, Petroselinum sativum, Phoenix dactylifera, Punica granatum, Raphanus sativus, Zea mays.	Belladone, Coloquinte, Myrte, Basilic, Olivier, Persil, Dattier, Grenadier, Radis, Mais.	Maladies du système urinaire
			Cinnamomum camphora, Citrus limonia, Myristica fragrans, Papaver somniferum, Rosmarinus officinalis, Ruta graveolens, Thymus vulgaris, Vitis vinifera, Zea mays, Zingiber officinale.	Camphrier, Mandarin, noix de muscade, Pavot à opium, Romarin, Chou rose, Thym, vigne commune, Mais, Gingembre.	Maladies rhumatologiques

L'analyse floristique du catalogue réalisé par toutes ces enquêtes, dans les différentes régions du Maroc, a mis en évidence les familles de plantes les plus représentées en médecine traditionnelle à savoir les Lamiaceae, les Asteraceae, les Apiaceae et Caryophyllaceae.

Par ailleurs, concernant les indications thérapeutiques de ces plantes, les affections digestives, métaboliques et urinaires semblent être les plus fréquentes.

En effet, ces enquêtes ethnobotaniques et épidémiologiques constituent une source d'information précieuse, pouvant servir de base pour des études scientifiques ultérieures afin de valoriser ces plantes marocaines à visée thérapeutique, constituant une richesse inestimable de notre pays, encore peu exploitée.

Les huiles essentielles constituant une partie non négligeable de notre patrimoine, évoluent aujourd'hui à grand pas dans plusieurs domaines essentiellement dans le domaine de la cosmétique, parfumerie, agroalimentaire, industrielle ... cependant, l'apport de ces huiles dans le domaine industrielle et surtout contre la corrosion reste, à ce jour, peu exploré et peu étudié. C'est pourquoi plusieurs volontés concourent, actuellement, à préserver cette ressource naturelle et à la mettre en valeur.

Ainsi, une bonne connaissance des huiles essentielles (composition, méthodes d'extraction, ...) s'impose avant d'entamer toute étude. Ceci fera l'objet du chapitre suivant, avant d'aborder notre travail sur la recherche de l'activité anticorrosif des huiles essentielles (partie expérimentale).

IV- Phytochimie des plantes aromatiques

IV-1. Introduction

La sauvegarde du patrimoine culturel s'articule autour de l'identification et de la mise en valeur des savoirs et savoir-faire locaux. Parmi ceux-ci, les thérapies coutumières, basées sur la connaissance des plantes, constituent un domaine particulièrement riche à valoriser par une approche participative dans une démarche interdisciplinaire [28].

L'étude phytochimique d'une plante se fait pour déterminer sa nature, pour isoler son principe actif, ou encore pour extraire des constituants qui peuvent être utilisés comme précurseurs d'hémisynthèse de médicaments [28] et ce, à l'aide de méthodes chromatographiques (CCM, HPLC, CPG), chimiques (hydrolyse), ou physiques (spectrophotométrie UV et IR, spectrométrie de masse, RMN).

Les constituants chimiques de la plupart des plantes restent encore peu connus [30 ; 31]. Il est pourtant, important de connaître les composés chimiques d'une plante pour comprendre son activité anticorrosive. D'un autre côté, la recherche de cette activité pour une plante est souvent orientée par son analyse qualitative et quantitative en composées majoritaires [28 ;

32 ; 33 ; 34], bien que, dans plusieurs cas, elle puisse être due à des composés présents sous forme de trace. On note aussi que les plantes constituent une réserve de molécules originales (propres à la plante) dont la majorité sont actives seules ou en association [35 ; 36].

IV-2. Métabolismes des végétaux supérieurs

Il existe deux voies de métabolisme chez les végétaux : les métabolismes primaires, et les métabolismes secondaires.

IV.2.1- Métabolisme primaire

Au cours de ce que l'on appelle métabolisme primaire, les végétaux synthétisent des molécules indispensables à leur vie. On distingue, comme exemples, la synthèse des facteurs de croissance, des glucides stockés sous forme de saccharose ou d'amidon, des cofacteurs enzymatiques tels que le coenzyme A, le NAD⁺, le NADP⁺ et enfin de nombreux intermédiaires métaboliques comme le pyruvate et l'acétylcoenzyme A qui interviennent dans de nombreuses réactions de catabolisme et d'anabolisme [37 - 39].

IV.2.2- Métabolisme secondaire

La majorité des molécules synthétisées par les plantes d'intérêt pharmaceutiques sont extraites directement de la plante entière. Ces molécules, appelées métabolites secondaires, ne constituent pas des espèces chimiques impliquées dans la croissance, aucun rôle spécifique pour la plante ne leur a été assigné [40]. Le métabolisme secondaire des plantes est lié au métabolisme primaire par cinq voies métaboliques principales: la voie de l'acide shikimique, de l'acide malonique, de l'acide mevalonique, des acides aminés [39] et du glycéraldéhyde-3-phosphate (G3P) via la voie des pentoses phosphates [41]. La figure 1 donne un aperçu sur les interactions entre métabolismes primaire et secondaire. Les précurseurs principaux de la plupart des métabolites secondaires sont l'acétyl-CoenzymeA, l'erythrose-4-phosphate, le phosphoénolpyruvate, les acides aminés, le pyruvate et le 3-phosphoglycérate.

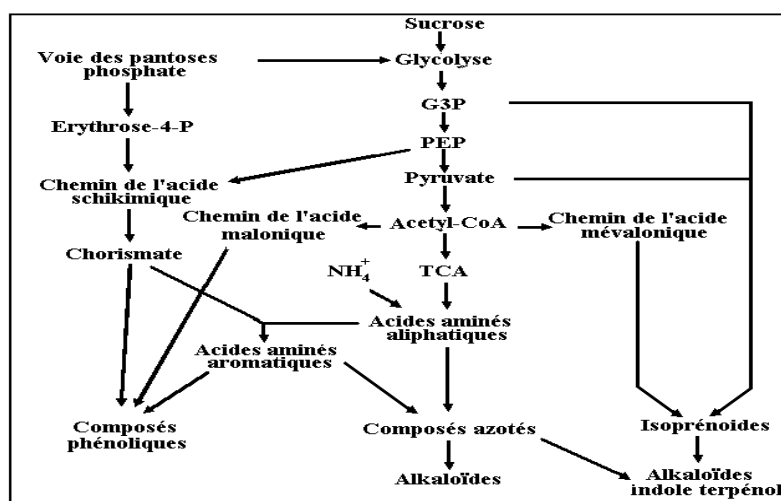


Figure 1 : Relations entre le métabolisme primaire et le métabolisme secondaire chez les végétaux. (G3P: glycéraldéhyde-3-phosphate, PEP: phosphoénolpyruvate, TCA: cycle de l'acide citrique)

A l'inverse des métabolites primaires, les métabolites secondaires ne sont pas synthétisés de manière uniforme dans le règne végétal. Un métabolite secondaire particulier est souvent spécifique à quelques espèces. Ces métabolites secondaires sont classés selon leur structure chimique; on les résume en trois grandes catégories : les composés phénoliques, les isoprénoides et les composés azotés. Le tableau 2 résume les publications de Bramley (1997) [42]; Strack (1997) [43] et Wink (1997) [44], et présente quelques exemples de métabolites secondaires appartenant à ces trois familles.

Tableau 2 : Propriétés thérapeutiques de quelques métabolites secondaires des plantes

	Sous famille	Exemple
Isoprenoïde	- Monoterpenoides - Diterpenoides - Triterpenoides - Carotenoides	-géraniol, menthol, iridoïdes -Gibbérellines dans toutes les plantes -Phytosterols, n,b saponines, cardenolides -carotène dans <i>Daucus carota</i> , prolycopène dans <i>Citrus</i>
Composés azoté	- A.aminé non protéique - Amines - Glycosides cyanogéniques - Glycosinolates - Alcaloïdes	-Acide L-azetidine-2-carboxylique (liliacées) - Amines aliphatiques (Leguminosae) - Linamarine, lotaustraline, lucumine. - Glucobrassicine, sinalbine, sinigrine. - Cocaïne, nicotine, ajmalicine, vincristine et berberine.
Composés phénoliques	- phenols simples - Acetophenones - Hydroxycinnamates - Phenylpropenes - Coumarines - Xanthonnes - Anthraquinones - Flavonoides - Lignanones - Biflavonoides - Tannins hydrolysables - Lignines - Tannins condensés	- Arbutin dans les Rosaceae et Ericaceae - Picein dans <i>Picea abies</i> - Chlorogenate dans les Solanaceae - Eugenol d'H.E. de plusieurs espèces - Cichoriine dans <i>Cichorium intybus</i> - Mangiferine dans <i>Mangifera indica</i> - Emodine dans <i>Rheum palmatum</i> - Rutine et anthocyanines - Pinoresinol dans <i>Picea</i> et <i>Pinus</i> - Amentoflavone dans les gymnospermes - Tannin chinois dans <i>Rhus semialata</i> - Lignines guaiacyl dans les gymnospermes - Tannins dans <i>Quercus robur</i>

IV-3. Intérêts et fonctions des composés du métabolisme secondaire

Les molécules issues du métabolisme secondaire remplissent des fonctions très importantes à différents niveaux de la vie des plantes; on cite comme exemple :

- Co-piégeurs de photons : Lors de la photosynthèse certains pigments captent l'énergie lumineuse dans les mêmes longueurs d'ondes du chlorophylle [45 ; 46].
- Guides à nectar en lumière visible ou en UV (exemple les flavonoïdes). [45].

- Défense de la plante contre les virus, les micro-organismes, les insectes, les herbivores et les autres plantes pour éliminer la concurrence [46].

On note aussi que des très nombreuses molécules de métabolisme secondaire ont des propriétés thérapeutiques intéressantes comme les alcaloïdes, les hétérosides, les flavonoïdes, les tannins. Quelques exemples sont cités dans le tableau 3.

Tableau 3 : Propriétés thérapeutiques de quelques métabolites secondaires des plantes

	Intérêts et fonctions des métabolites secondaires
Flavonoïdes	- Couleur et contrôle de la croissance et du développement des plantes, effet attracteur sur les insectes et les oiseaux pollinisateurs, rôle de phytoalexines [45]. - Inhibiteurs d'enzymes, Activité anticancéreuse. [47]. - Antibactérienne, antifongique et hypoglycémiant, [46]. - Antioxydants [48].
Anthocyanines	- Colorants naturels et stabilisants oxydatif des aliments. - Protection contre certaines maladies chroniques [49].
Tanins	- Colorants naturels, - Antimicroorganismes [46].
Alcaloïdes	- Antitoxiques, défense contre les agressions des insectes et des animaux, control la croissance et la reproduction. Activité analgésique (cocaïne), contre la goutte (colchicine), diurétique (théobromine) excitant cardio-respiratoire (théophylline). [48 ;46].
Saponosides	Activités analgésique, antidiabétique, anticancéreuse, cardiovasculaire, diurétique et spasmolytique. Activité hypoglycémiant [47 - 46].

CHAPITRE II

LES HUILES ESSENTIELLES

Introduction

Depuis des milliers d'années, les huiles essentielles sont utilisées en cuisine, en médecine, en parfumerie, etc... La thérapie par les huiles essentielles a connu un développement progressif à travers les civilisations arabe, égyptienne, grecques, etc... [50 - 53]. Les huiles essentielles et les arômes extraits à partir des herbes aromatiques et d'épices sont le résultat d'un mélange complexe de substances volatiles [54 ; 55]. Selon les normes internationales, les huiles essentielles doivent être liquides à température ambiante, de consistance huileuse mais non grasse, leur densité inférieure à celle de l'eau à l'exception de quelques cas (cannelle, sassafras et vétiver), volatiles, insolubles dans l'eau, et solubles dans les huiles végétales, dans l'éther et dans l'alcool et les acides jusqu'à un certain pourcentage, peu polaires [56 ; 57].

I- Définition et généralité sur les huiles essentielles

L'huile essentielle représente l'ensemble des substances volatiles de faible masse moléculaire extraits du végétal, soit par entraînement à la vapeur (avec ou sans présence d'eau), soit par pression (pressage des zestes de fruits frais, citrals et hespéridés) [58]. La volatilité des huiles essentielles les oppose aux huiles de table (lipides). Les propriétés physiques de ces huiles rendent leur extraction à la vapeur particulièrement aisée. On les appelle huiles essentielles, parce que, comme l'essence elles s'enflamment. On les appelle d'ailleurs parfois essences. Ces huiles essentielles sont des mélanges complexes, contenant de très nombreuses espèces chimiques, Il s'agit d'espèces organiques : des terpénoïdes et des aromatiques (aldéhydes, esters, alcools...). L'espèce majoritaire est appelée principe actif [59].

Les huiles essentielles peuvent être extraites de différentes parties de la plante : fleurs, écorces de fruits, feuilles, boutons floraux, fruits et les racines. En principe, toutes les parties d'une plante contiennent ces huiles essentielles, mais elles sont souvent majoritaires dans l'une d'elles [60].

La composition peut varier selon la localisation dans la plante. La teneur des plantes en huile essentielle est faible, elle est de l'ordre de 1 à 3 % à l'exception du clou de girofle (14 à 19 %), du macis (10 à 13 %), de la noix de muscade (8 à 9 %).

II- Les huiles essentielles au Monde et au Maroc

L'industrie des huiles essentielles est une industrie mondiale qui connaît un rythme de développement de l'ordre de 4 à 5 % par année [61]. Le commerce mondial des huiles essentielles donne une indication de l'importance économique de ces produits (Tableau 4). Les importations à l'échelle internationale sont d'environ un milliard de dollars. L'Europe de l'Ouest domine largement grâce à ses secteurs pharmaceutiques, cosmétiques et de parfumerie [62;63]. Les grandes régions importatrices d'huiles essentielles sont données dans le tableau 5.

Tableau 4: La production mondiale en huiles essentielles et les plantes les plus exploitées.

plante	Production mondiale (tonnes) en HE	Pays producteurs
Orange douce	51000	Brésil, Argentine, Etats-Unis
<i>Mentha arvensis</i>	32000	Inde, Chine, Argentine
citron	9200	Argentine, Italie, Espagne
Eucalyptus spp	4000	Chine, Inde, Australie, Afrique du Sud
Menthe poivrée	3300	Inde, Etats-Unis, Chine
Clou de Girofle	1800	Indonesie, Madagascar
citronnelle	1800	Chine, Sri Lanka
Bois de cèdre	1650	Etats-Unis, Chine
<i>Litsea cubeba</i>	1200	Chine
Patchouli	1200	Indonesie, Inde
Lavandin	1100	France
<i>Corymbia citriodora</i>	1000	Chine Brésil, Inde, Vietnam

Tableau 5: Les grands pays importateur d'huiles essentielles dans le monde (Les chiffres sont par millions de dollars U.S).

Pays	Chiffres d'échange (millions de dollars U.S)
Communauté européenne	412
Etats-Unis	206
Japon	89
Suisse	48
Asie	55
Hong Kong	40
Brésil	19
Corée du sud	18
Canada	18
Australie	10

Au Maroc, l'importance des plantes aromatiques et médicinales a été largement soulignée. L'exploitation de ces plantes améliore et renforce la politique de développement économique et social qui s'inscrit dans les orientations préconisées par la stratégie 2020, à

condition de rationaliser et de valoriser ces ressources naturelles d'une façon durable, et qui donne la priorité au développement du monde rural et à l'amélioration de son niveau de vie. La production d'huiles essentielles et autres extraits aromatiques et leur commercialisation sur le marché international est une activité bien connue [64]. La valeur des exportations s'élevait en 1996 à 109.068.000 dirhams. Cette activité concerne diverses plantes (Tableau 6,7).

Tableau 6 : Valeurs en Dh d'exportation des huiles essentielles au Maroc entre les années 1985 et 1996.

	Exportation	
	Quantité en Tonnes	Valeur en 1000 Dh
1985	663,46	98086,6
1996	1057	171535
Moyenne de dix années (1985-1996)	968,699	147525

Tableau 7 : Valeurs en Dh d'importation des huiles essentielles au Maroc entre les années 1985 et 1996.

	Importation	
	Quantité en Tonnes	Valeur en 1000 Dh
1985	455,86	4493,1
1996	3705	287915
Moyenne de dix années (1985-1996)	1479,2	136360

III-Répartition et localisation des huiles essentielles

Dans une plante, les huiles essentielles peuvent être stockées dans divers organes : Racine (Vétiver), feuille (citronnelle, Eucalyptus..), dans des écorces (Cannelle), des rhizomes (Gingembre), des fleurs (Rose, lavande), des graines (Muscade, Anis) [65].

Les parties sécrétrices ou les plus concentrées de la plante sont récoltées à la période de rendement optimum : avant la floraison (*Menthes*), pendant (*Romarin*, *lavande*) et après celle-ci (plantes à graines et fruits) [65 ; 67].

Les huiles essentielles sont stables à température ambiante si elles sont conservées de manière adéquate : à l'abri de l'oxydation et de la polymérisation provoquée par l'air, par la lumière et par les variations de la température. Les rendements d'extraction des huiles essentielles dépendent des techniques et procédés d'extraction et de la période de récolte [68 :71].

La synthèse et l'accumulation d'une huile essentielle dans les végétaux sont généralement liées à l'existence de structures histologiques spécialisées, localisées dans

certain points des tissus, le plus souvent situées sur ou à proximité de la surface de la plante [65]. Ces structures peuvent être :

- Des cellules sécrétrices isolées (*Lauraceae*, *Zingibaceae*) pouvant être épidermiques ou internes.
- Des poils sécréteurs externes (*Labiaceae*, *Graniaceae*) ou internes (*Eucalyptus*)
- Des canaux sécréteurs (*Ombellifères*, *Conifères*).

IV-Biosynthèse des huiles essentielles (terpènes):

La formation du diphosphate de géranyl (GPP) est le point de départ de la formation des monoterpènes réguliers. Si la formation d'alcools et de carbures acycliques à partir du GPP est évidente, celle des monoterpènes cycliques implique formellement l'attaque nucléophile intramoléculaire du C-1 du cation néryle par la double liaison distale, attaque qui conduit à la formation du cation intermédiaire α -terpinyle.

En fait, l'expérience montre que la réaction se déroule sans qu'apparaisse dans le milieu d'intermédiaires néryle ou linalyle libres : il est maintenant démontré que la formation des composés mono- et bicycliques à partir du GPP fait intervenir des monoterpène-cyclases qui opèrent selon un mécanisme d'isomérisation-cyclisation. Au cours de ce mécanisme le diphosphate de géranyle est d'abord ionisé en une paire d'ions, la réaction étant vraisemblablement assistée par un cation métallique divalent (Mn^{2+} ou Mg^{+2}). Le cation allylique est ensuite isomérisé en (3R)- ou (3S)-diphosphate de linalyle (LPP) qui reste lié et s'ionise à nouveau et se cyclise pour donner le cation (4R)- ou (4S)- α -terpinyle. La plupart des cyclases connues sont également capables de catalyser la formation des carbures et ce de façon stéréospécifique (ex. : (4S)-(-)-limonène chez *Mentha spicata*, (4R)-(+)-limonène chez *Citrus sinensis*).

Les figures 2 et 3 illustrent la potentialité du cation α -terpinyle de conduire, via des cyclisations additionnelles sur la double liaison cyclohexénylique résiduelle, des déplacements de proton et autres réarrangement classiques aux principaux squelettes monoterpéniques.

L'étude d'un cas particulier tel que celui de la biosynthèse du (+)-camphre (chez la sauge officinale) ou du (-)-camphre (chez la tanaïsie ou le romarin) montre que le GPP est converti en LPP puis en diphosphate de bornyle via le cation α -terpinyle ; le bornéol formé par hydrolyse de l'ester diphosphorique est ensuite oxydé.

Les réactions (cyclisations-réarrangements) se terminent soit par perte d'un proton et donc formation de carbures, soit par addition d'un nucléophile tel que l'eau et donc formation d'un alcool. En dehors du cas des alcools formés par capture de carbocations par l'eau,

l'introduction de l'oxygène est rarement contemporaine de la cyclisation. Il semble que les enzymes impliquées dans cette figure réactionnelles soient, le plus le plus souvent, spécifiques. Ainsi, chez *Mentha piperita*, le (-)-limonène est hydroxylé en (-)-transisopipériténol, celui-ci est oxydé en (-)-isopipériténone et une première réduction conduit à la (+)-cis-pulégone. Ultérieurement, isomérisation et réductions conduiront à la (-)-menthone et aux menthols. Chez *Mentha spicata* la réaction est du même type, mais la régiospécificité est différente : l'hydroxylation conduit au (-)-trans-carvéol, oxydé ensuite en (-)-carvone. Un mécanisme identique explique la formation de (+)-cis-sabinol et de (+)-sabinone à partir du (+)-sabinène ; la réduction stéréosélective de la (+)-sabinone conduit ensuite à la (+)-3-thuyone ou à la (-)-3-isothuyone [72].

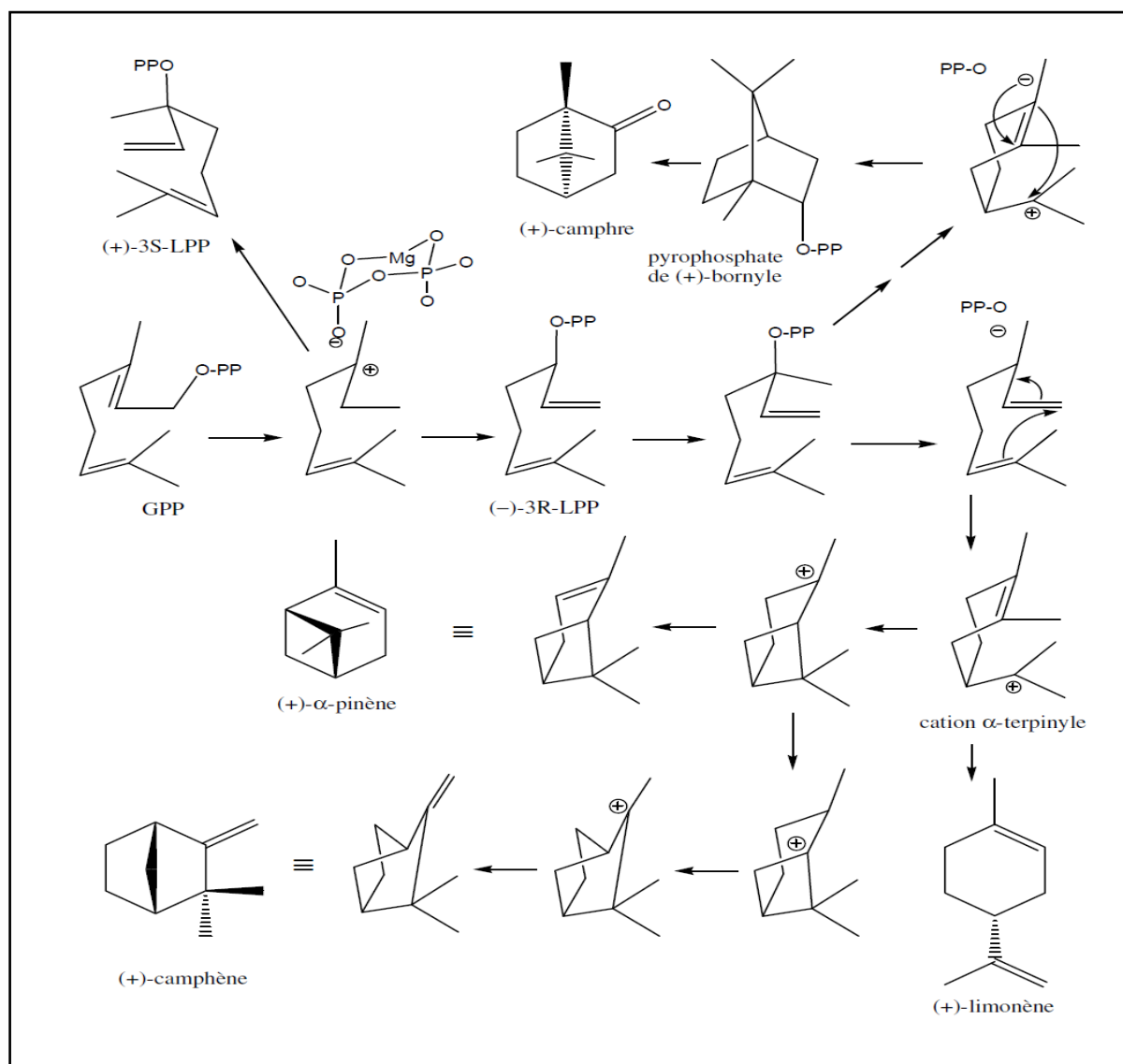


Figure 2 : les schémas de Biosynthèse des huiles essentielles [72].

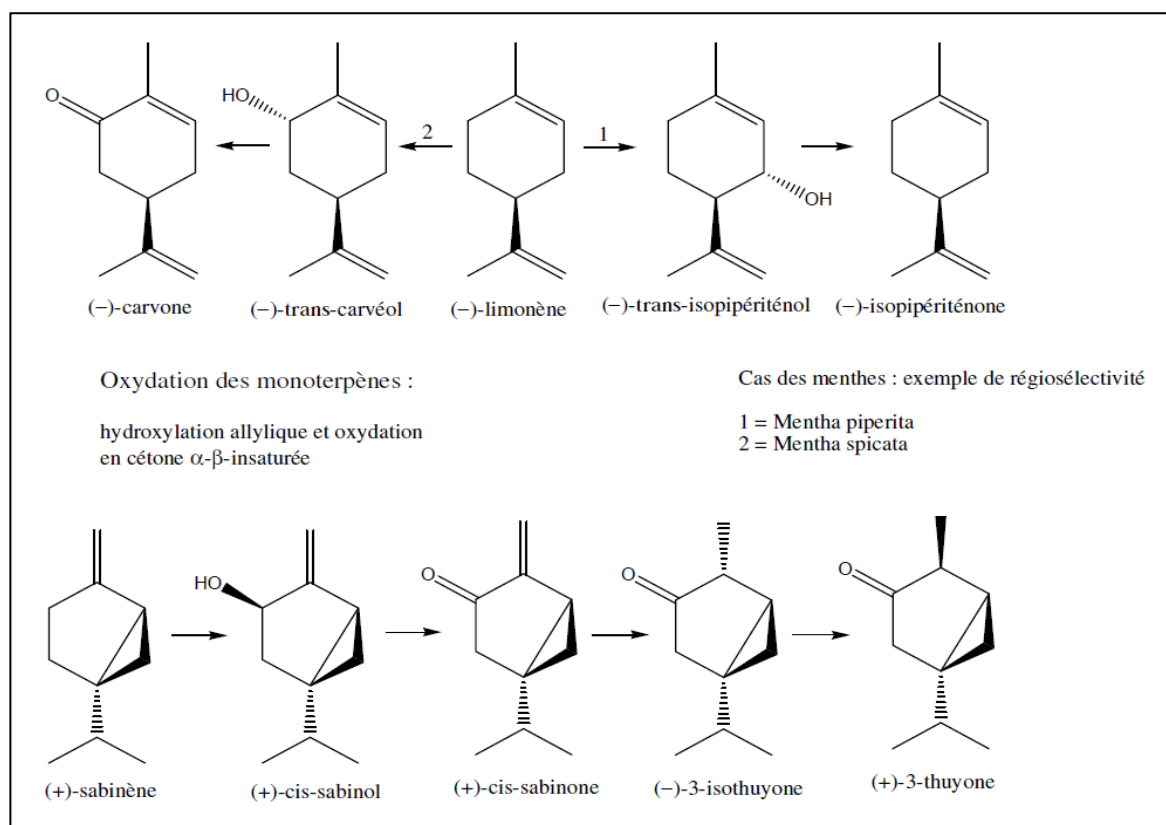


Figure 3 : les schémas de Biosynthèse des huiles essentielles [72].

V- Rôle des huiles essentielles chez les plantes

Le rôle des huiles essentielles dans la physiologie de la plante reste encore mal connu. Toutefois, Elles sont en général considérées comme des déchets du métabolisme ou des sous-produits de l'activité métabolique d'une plante [73]. Cependant, plusieurs effets apparents utiles ont été décrits telles que la réduction de la compétition des autres espèces de plantes (allélopathie) par inhibition chimique de la germination des graines. Certains auteurs pensent que les huiles essentielles pourraient avoir un rôle attractif vis-à-vis des insectes pollinisateurs et les microorganismes, favoriseraient ainsi la pollinisation [73,81]. D'autres auteurs affirment que les huiles essentielles jouent un rôle hormonal, régulateur et catalyseur dans le métabolisme végétal, assurer leur ultime défense et semblent aider la plante à s'adapter à son environnement [82].

VI- Techniques d'extraction des huiles essentielles

Différentes méthodes sont mises en oeuvre pour l'extraction des essences végétales, cette diversité est due à la variété des matières et à la sensibilité considérable de leurs certains constituants. Le choix de méthode la mieux adaptée se fait en fonction de la nature de la matière végétale à traiter, des caractéristiques physico-chimiques de l'essence à extraire et de l'usage de l'extrait.

Les principales méthodes d'extraction sont :

- Hydrodistillation
- L'Entraînement à la vapeur d'eau
- L'hydrodiffusion
- L'expression à froid
- Extraction par solvants
- Extraction par les corps gras
- Extraction par les fluides supercritiques
- Extraction par micro- ondes

Quel que soit le type d'extraction utilisé, Les étapes de l'extraction des huiles essentielles d'origine végétale restent identiques. Il est nécessaire dans un premier temps d'extraire de la matière végétale les molécules aromatiques constituant l'huile essentielle, puis dans un second temps de séparer ces molécules du milieu par distillation comme cela est illustré dans la figure 4 [83].

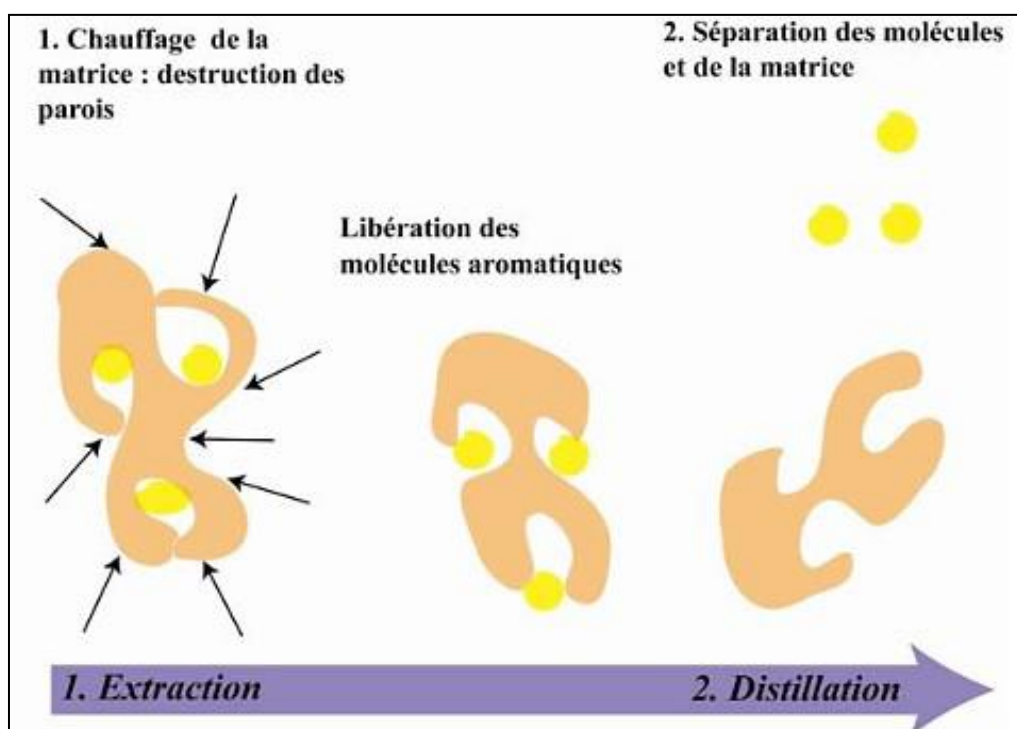


Figure 4: Les étapes de l'obtention d'une huile essentielle [83]

VI.1- Extraction par hydro-distillation

Il s'agit de la méthode la plus simple et de ce fait la plus anciennement utilisée. Le matériel végétal est immergé directement dans un alambic rempli d'eau placé sur une source de chaleur. Le tout est ensuite porté à ébullition. Les vapeurs hétérogènes sont condensées dans un réfrigérant et l'huile essentielle se sépare de l'hydrolat par simple différence de densité. L'huile essentielle étant plus légère que l'eau (sauf quelques rares exceptions), elle surnage au-dessus de l'hydrolat, figure 5. [84]

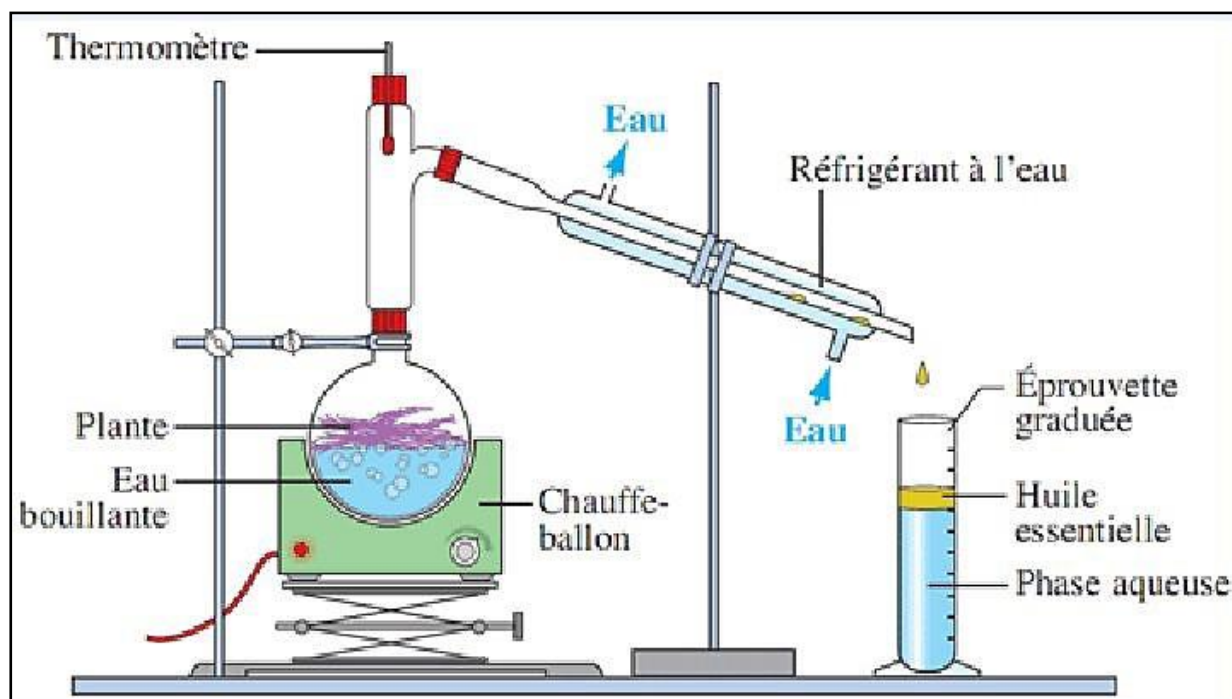


Figure 5: Montage d'extraction par Hydrodistillation

VI.2- Extraction par entraînement à la vapeur d'eau

A la différence de l'hydrodistillation, cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter. De la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille. La vapeur endommage la structure des cellules végétales et libère ainsi les molécules volatiles pour former un mélange « eau + huile essentielle », figure 6.

Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique " l'huile essentielle". L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile [83].

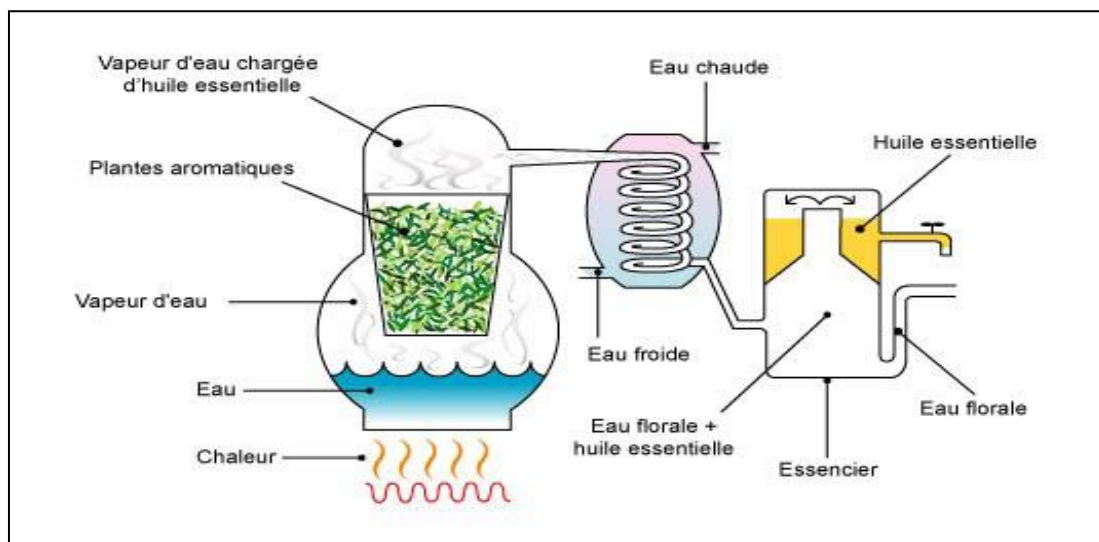


Figure 6: Montage d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau

VI.3- L'hydrodiffusion

Elle consiste à pulvériser de la vapeur d'eau à travers la masse végétale, du haut vers le bas. Ainsi le flux de vapeur traversant la biomasse végétale est descendant contrairement aux techniques classiques de distillation dont le flux de vapeur est ascendant, figure 7. L'avantage de cette technique est traduit par l'amélioration qualitative et quantitative de l'huile récoltée, l'économie de temps, de vapeur et d'énergie [85].

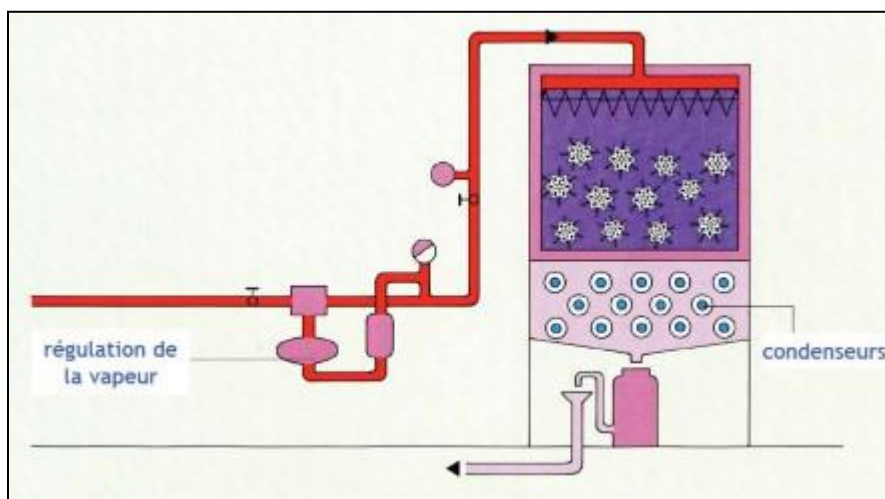


Figure 7: Montage d'extraction par hydrodiffusion

VI.4- L'expression à froid

L'extraction par expression à froid, est souvent utilisée pour extraire les huiles essentielles des agrumes comme le citron, l'orange, la mandarine, etc. Son principe consiste à rompre mécaniquement les poches à essences. L'huile essentielle est séparée par décantation

ou centrifugation. D'autres machines rompent les poches par dépression et recueillent directement l'huile essentielle, ce qui évite les dégradations liées à l'action de l'eau [86].

VI.5- Extraction par solvants

Cette méthode est utilisée pour les organes végétaux présentant une concentration en essence relativement faible ou pour les essences que l'on ne peut extraire par distillation. Elle est basée sur le pouvoir qu'ont certains solvants organiques à dissoudre les composants des huiles essentielles.

La technique d'extraction par solvant consiste à la mise en contact dans un extracteur un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va dissoudre et extraire les constituants solubles contenus dans la plante avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique dont l'évaporation laisse un résidu cireux, très coloré et très aromatique appelé «concrète». Le traitement de cette concrète par l'alcool absolu conduit à «l'absolue», figure 8 [87 ; 88].

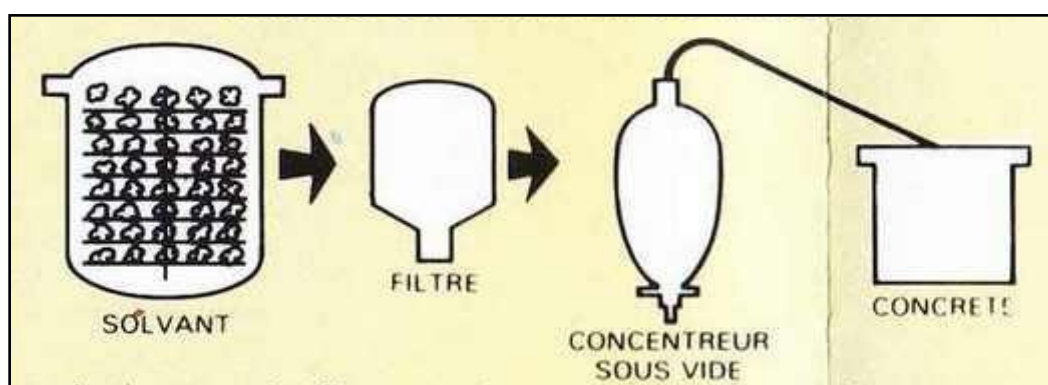


Figure 8: Technique d'extraction par solvants

Du fait de l'utilisation des solvants organiques, cette technique présente toutefois des inconvénients qui sont important à noter. En effet, L'extraction par les solvants est très coûteuse à cause du prix de l'équipement et de la grande consommation des solvants. Un autre désavantage de cette extraction qui réside dans le manque de sélectivité ; de ce fait, de nombreuses substances lipophiles (huiles fixes, phospholipides, caroténoïdes, cires, coumarines, etc.) peuvent se retrouver dans le mélange pâteux et imposer une purification ultérieure [89].

VI.6- Extraction par les corps gras

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

en essence végétale. Le produit obtenu est une pommade florale qui est ensuite épuisée par un solvant qu'on élimine sous pression réduite. Dans cette technique, on peut distinguer l'enfleurage où la saturation se fait par diffusion à la température ambiante des arômes vers le corps gras et la digestion qui se pratique à chaud, par immersion des organes végétaux dans le corps gras, figure 9. [89].

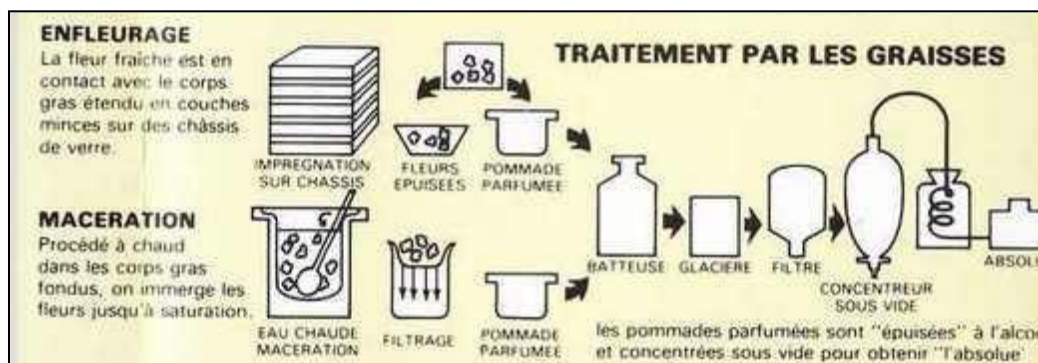


Figure 9: Technique d'extraction par les corps gras

VI.7- Extraction par les fluides supercritiques :

L'originalité de cette technique repose sur le solvant utilisé, il s'agit de CO₂ supercritique. A l'état supercritique (à T= 31°C et P = 73bars), le CO₂ possède un bon pouvoir d'extraction. C'est pourquoi cette technique est recommandée pour l'extraction des essences naturelles, car elle permet de travailler à des températures basses afin de ne pas altérer l'huile essentielle. Les fluides supercritiques sont de bons solvants à l'état supercritique et de mauvais solvants à l'état gazeux, figure 10. [90].

Dans ce système, le solvant est utilisé en boucle par interposition d'échangeurs de chaleur, d'un compresseur et d'un détendeur afin de porter le solvant à l'état désiré à chaque stade du processus. La séparation de l'extrait a lieu en phase gazeuse par simple détente.

L'avantage de cette méthode est la possibilité d'éliminer et de recycler le solvant par simple compression détente. De plus, les températures d'extraction sont basses dans le cas de dioxyde de carbone et non agressives pour les constituants les plus fragiles. A ces différents avantages s'ajoutent ceux de l'innocuité, d'inertie et d'ininflammabilité de CO₂ [91].

Le frein du développement de cette technologie est le coût élevé des appareillages lié à l'application de pressions de plusieurs centaines de bars [91].

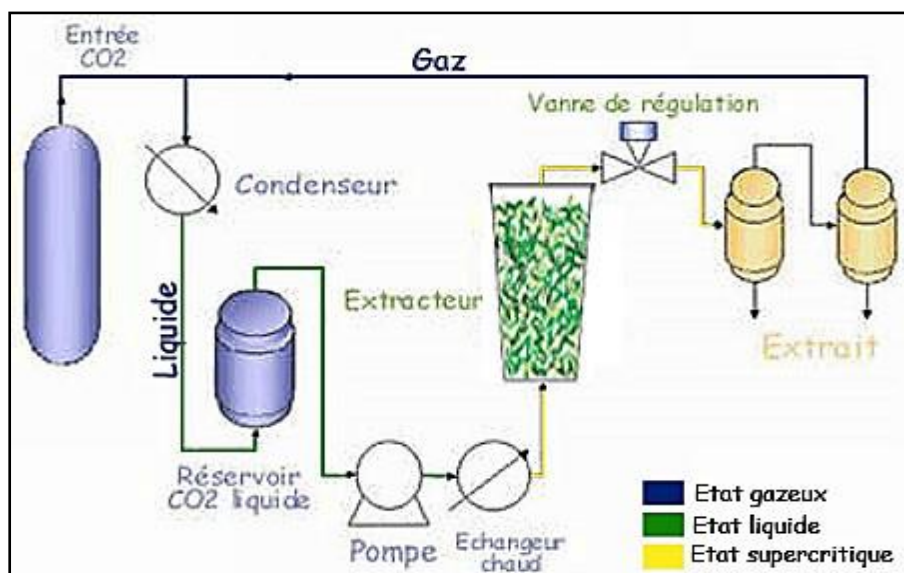


Figure 10: Montage d'extraction par les fluides supercritiques

VI.8- Extraction par micro-ondes

Le procédé d'extraction par micro-ondes appelée Solvent Free Microwave Extraction ou SFME consiste à extraire l'huile essentielle à l'aide d'un rayonnement micro-ondes d'énergie constante et d'une séquence de mise sous vide.

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes a été conçue pour des applications en laboratoire pour l'extraction d'huiles essentielles de plantes aromatiques. Cette technologie est une combinaison de chauffage micro-ondes et d'une distillation à la pression atmosphérique, Figure 11. Basée sur un principe relativement simple, cette méthode consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur micro-ondes, sans ajout de solvant organique ou d'eau. Le chauffage de l'eau contenue dans la plante, permet la rupture des glandes renfermant l'huile essentielle. Cette étape libère l'huile essentielle qui est ensuite entraînée par la vapeur d'eau produite par le végétal. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation du distillat, composé d'eau et d'huile essentielle, par la suite facilement séparable par simple décantation. D'un point de vue qualitatif et quantitatif, le procédé SFME semble être plus compétitif et économique que les méthodes classiques telles que l'hydro-distillation ou l'entraînement à la vapeur [92, 93].

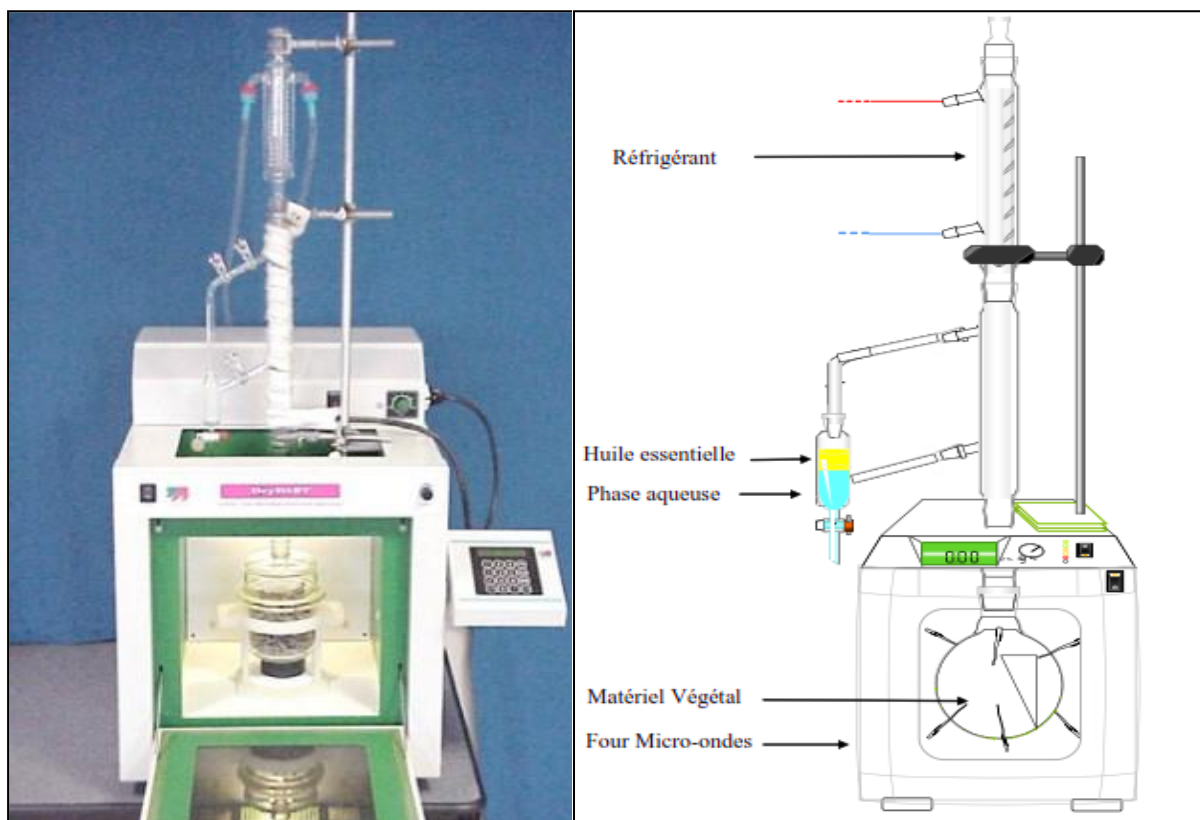


Figure 11: Extraction assistée par micro-ondes

VII- Propriété physico-chimique

Les huiles essentielles sont généralement liquides à la température ambiante, d'odeurs aromatiques. Leur densité est plus souvent inférieure à celle de l'eau. Elles ont un indice de réfraction élevé et, le plus souvent, sont douées d'un pouvoir rotatoire. Elles sont volatiles et entraînables par la vapeur d'eau, elles transmettent leurs odeurs. Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther et la plupart de solvants organiques [75].

Les huiles essentielles généralement sont incolores sauf dans quelque cas où on trouve des huiles en jaune, en bleu (huiles essentielle de camomille), en vert (huile d'absinthe) et en rouge (huile volatil de cannelle). Cette observation est liée à une substance particulière qui est l'azulène $C_{15}H_{18}$, pour ceci on distingue quatre classes [94] :

- Huile incolore : sans azulène ni résine
- Huile jaune : avec résine seulement
- Huile bleu : avec azulène
- Huile verte brune ou jaune verte : contenant de l'azulène en proportion variable

VIII- Composition chimique

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes, peuvent comporter plus de soixante composés différents. Les composants principaux peuvent constituer jusqu'à 85% de l'huile, tandis que d'autres composants sont présents seulement comme traces [95, 96]. Elles

sont constituées de façon quasi exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : le groupe des terpénoïdes (les composés terpéniques, Figure 13, et le groupe des composés aromatiques dérivés du propylbenzène, Figure 14.

VIII.1- Les composés terpéniques:

Les composés terpéniques généralement les plus volatils dont la masse moléculaire n'est pas élevée. Ces constituants proviennent de l'isoprène, figure 12 répondant à la formule générale $(C_5 H_8)_n$, ils sont également nommés isoprénoïdes ou terpénoïdes [97]. Les terpénoïdes sont classés selon le nombre d'unité isoprène en une série de structure homologue : hémiterpènes $(C_5 H_8)$, les monoterpènes $(C_5 H_8)_2$, les sesquiterpènes $(C_5 H_8)_3$, et moins fréquemment les diterpènes $(C_5 H_8)_4$, les triterpènes $(C_5 H_8)_6$ et les tétraterpènes $(C_5 H_8)_8$.

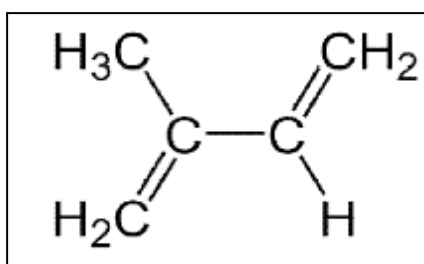


Figure 12: Structure chimique d'isoprène $(C_5H_8)_n$

VIII.1.1- Monoterpènes

Les monoterpènes sont volatils entraînables à la vapeur d'eau, d'odeur souvent agréable et représentent la majorité des constituants des HE, parfois plus de 90%. Ils peuvent être acycliques (myrcène, ocymène), monocyclique (terpinène, p-cimène) ou bicyclique (pinène, sabinène). A ces terpènes se rattachent un certain nombre de substances à fonction chimique : Alcools (géraniol, menthol), aldéhydes (géraniol, citronellal, sinensal), cétones (carvone, menthone, β -vétinone), et des esters (acétate de géranyle, acétate de linalyle, acétate de cédryle, acétate α -terpinyle), Figure 13.

VIII.1.2- Sesquiterpènes

Il s'agit de la classe la plus diversifiée des terpènes. Elle contient plus de 3000 molécules comme par exemple : β -caryophyllène, β -bisabolène, α -humulène, abisabolol, farnesol [74, 98].

VIII.2- Les composés aromatiques

Les dérivés du phénylpropane sont moins abondants que les terpénoïdes (Figure 14). Cette classe comprend des composés odorants comme la vanilline, l'eugénol, l'anéthole, l'estragole et bien d'autres. Ils sont plus fréquents dans les HE d'*Apiaceae* (anis, fenouil, cannelle, basilic). [74]

VIII.3- Les composés d'origine diverses

Il existe un nombre non négligeable de produits résultant de la transformation de molécules non volatiles issues soit de la dégradation des terpènes non volatils qui proviennent de l'auto oxydation par exemple des carotènes ou des acides gras comme les acides linoléique et α -linoléique en (3-cis hexanol, decanal, β -ionone)[84].

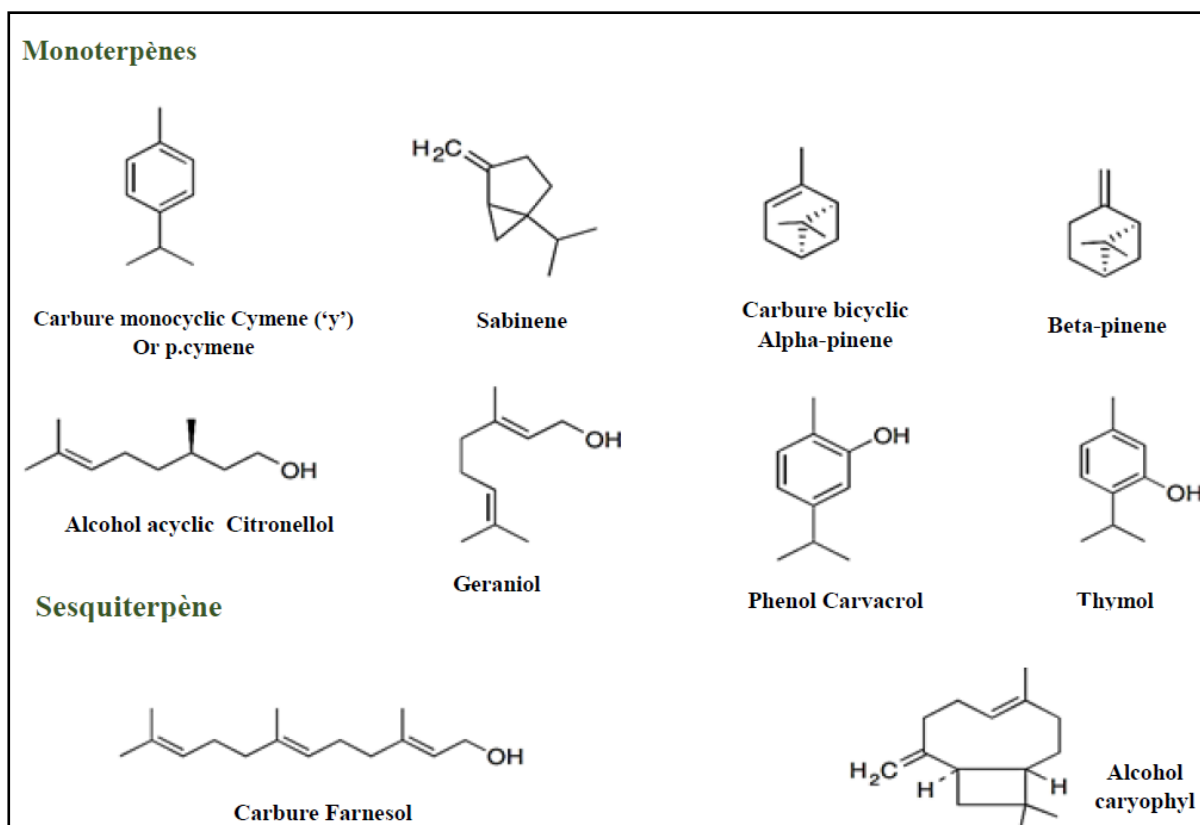


Figure 13: Structure Chimiques de quelques composés terpéniques.

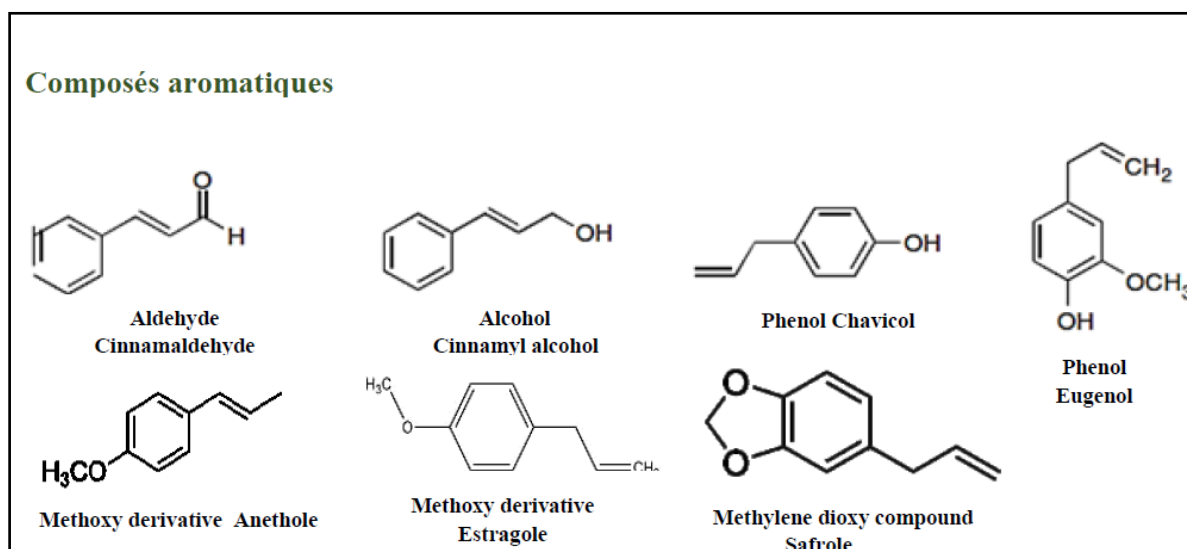


Figure 14: Structure Chimiques de quelques composés aromatiques.

IX- Facteurs influencent la composition chimique des huiles essentielles

La présence ou l'absence de certains constituants dans la plante dépend de l'un ou de la combinaison de trois facteurs (le patrimoine génétique, l'âge et l'environnement de la plante). En effet, l'influence des facteurs environnementaux, comme la température, l'humidité, l'altitude et latitude la nature du sol sur la composition chimique et le rendement des huiles essentielles a été décrite [99 ;100]. Le mode de récolte, les conditions de transport, séchage et de stockage peuvent générer des dégradations enzymatiques [101]. Les changements les plus importants interviennent pendant l'hydrodistillation sous l'influence des conditions opératoires, notamment du milieu (l'acidité, température) et de la durée d'extraction. D'autres facteurs tels que les traitements auxquels on peut procéder avant ou pendant l'hydrodistillation (broyage, dilacération, dégradation chimique ou enzymatique, pression, agitation) contribuent à la variation du rendement et de la qualité de l'huile essentielle [102 ; 103].

X- Contrôle de qualité

Les huiles essentielles doivent répondre à des normes analytiques, établis par des commissions nationales et internationales d'experts et imposés par les pays importateurs ou exportateurs.

Les points de contrôle à effectuer pour se prémunir de la falsification des huiles essentielles et éviter les confusions entre les différentes espèces concernent l'origine géographique, l'espèce botanique, l'organe producteur (feuilles, fleurs, fruits, écorces...) et les caractéristiques physico-chimiques (couleur, odeur, densité et indice de réfraction).

Tout ceci permettra d'utiliser une appellation présente dans la nomenclature botanique et valable dans le monde entier [104].

L'Institut de Normalisation Scientifique d'Aromatologie INSA a retenu trois critères pour conférer aux huiles essentielles le label « HEBBD » : Huile Essentielle Botaniquement et Biochimiquement Définie [105]. Il s'agit de :

- L'espèce botanique
- L'organe producteur
- Le chémotype ou chimiotype de la plante

X.1- L'espèce botanique

Il s'agit du nom latin complet de la plante distillée à l'origine de l'extraction de l'huile essentielle. Par exemple, dans le terme « lavande », il y a plusieurs espèces dont on extrait des huiles essentielles différentes. Le nom complet sera composé par conséquent :

- Du genre : ex : *lavandula*

- D'une épithète qualitative : ex : *spica, vera...*

- Et parfois de la variété si elle existe : ex : *var fragans*, étant donné que la composition et les propriétés des huiles essentielles peuvent varier d'une variété à l'autre. C'est le cas des eucalyptus où plus de 500 espèces différentes portant toutes le nom de genre *Eucalyptus* sont recensées dans le monde [106 - 104].

X.2- L'organe producteur (op)

Selon l'organe producteur, l'huile essentielle peut avoir des propriétés et un usage totalement différents. C'est le cas de l'oranger amer : *citrus aurantium var.amara* qui fournit différentes huiles essentielles, l'une à partir de ses feuilles, une autre à partir de ses fleurs ainsi qu'une essence extraite de l'écorce des zestes de ses fruits. Ces 3 substances aromatiques diffèrent par leur composition, leur parfum, leurs propriétés médicinales [104].

X.3- Le chémotype ou chimiotype de la plante (CT)

Il indique le composant biochimique majoritaire et distinctif présent dans l'huile essentielle. Il permet ainsi de différencier entre les huiles essentielles extraites d'une même espèce botanique mais de composition biochimique différente et par conséquent aux propriétés différentes [106]. En effet, deux plantes identiques peuvent produire des essences plus au moins différentes, selon les conditions de culture : ensoleillement, composants du sol, saison... [107]. Le chémotype est retrouvé grâce à une analyse chromatographique et spectrométrique identifiant les molécules contenues dans l'huile essentielle. Par exemple, pour le thym (*thymus vulgaris*), l'huile essentielle de *Thymus vulgaris CT thujanol* possède des propriétés anti-infectieuses avec une action stimulante et régénératrice au niveau hépatique, alors que l'huile essentielle de *Thymus vulgaris CT thymol* est antibactérienne mais hépatotoxique à doses élevées.

XI- Propriétés anti-infectieuses et de défense de l'organisme

XI.1- Propriétés antibactérienne

C'est la capacité des huiles essentielles à s'opposer à la reproduction des bactéries en les détruisant. Les molécules aromatiques possédant le coefficient antibactérien le plus élevé sont les phénols, ensuite viennent les aldéhydes et les cétones.

XI.1.1- Pouvoir antiviral

Les virus responsables de certaines pathologies comme le zona, l'herpès, la grippe, le sida sont traités avec succès par certaines huiles essentielles alors qu'à ce jour la médecine chimique se trouve désarmée. Les virus sont très sensibles aux molécules aromatiques et certaines pathologies virales graves se trouvent très nettement améliorées grâce à elles.

XI.1.2- Pouvoir antifongique

Certaines huiles essentielles ont le pouvoir de s'opposer au développement des champignons et des moisissures en les détruisant.

XI.1.3- Pouvoir antiparasitaire

Les HE s'opposent au développement des parasites. Le groupe des phénols possède une action puissante contre les parasites.

XI.1.4- Pouvoir antiseptique

S'opposent au développement des germes microbiens et les détruisent. La plupart des huiles essentielles ont ce pouvoir.

XI.1.5- Pouvoir antibiotique

Particulièrement par modification du terrain.

XI.1.6- Pouvoir Insectifuge et insecticide

Les Huiles essentielles peuvent être appliquées en cas de piqûres d'insectes.

XI.1.7- Pouvoir cicatrisant et anti-brûlure

Les huiles essentielles sont anti-inflammatoires, elles sont donc très utilisées pour traiter les troubles articulaires inflammatoires, les tendinites...

XI.2- Propriétés à visée neurotrope

XI.2.1- Pouvoir analgésique, antalgique et anesthésique:

De nombreuses huiles essentielles présentes une activité contre tous types de douleurs : douleurs gastriques, douleurs menstruelles, douleurs musculaires, céphalées, rhumatismes.

XI.2.2- Huiles essentielles calmantes et facilitant le sommeil:

La prise de certaines huiles essentielles agit sur le moral et sur le bien être physique et psychique. Elles calment les anxieux et insomniaques, tonifient les déprimés, détendent les nerveux, émotifs, hypertendus et irrités.

XI.3- Propriétés sur l'appareil cardio-circulatoire

Certaines huiles essentielles ont des propriétés vasculaires, elles renforcent les parois des vaisseaux et stimulent le flux sanguin central et capillaire d'où meilleure nutrition, oxygénation et élimination.

D'autres huiles essentielles permettent la régulation de l'activité cardiaque, de l'hypotension et de l'hypertension.

Elles peuvent aussi avoir des effets sur les rhumatismes, les lombagos, sciatiques, entorses, foulures. Elles permettent d'éviter ou de résorber les hématomes, peuvent avoir un effet anticoagulant, peuvent être hémostatiques (arrêtent les hémorragies).

XI.4- Propriétés endocrino-régulatrices

Les huiles essentielles exercent une action régulatrice sur l'ensemble des glandes endocriniennes de l'organisme. Elles peuvent rééquilibrer le système endocrinien (stimuler ou modérer l'activité d'une glande), favorise l'équilibre de la production hormonale.

Elles ont aussi un pouvoir désintoxiquant, antitoxique notamment par la stimulation des organes d'évacuation des déchets et toxines, la peau, les reins, les poumons, l'intestin.

XI.5- Propriétés tonifiantes

Elles ont un effet stimulant, dynamisant du système nerveux. Certaines ont des effets aphrodisiaques.

XI.6- Propriétés digestives

Les huiles essentielles favorisent la motricité intestinale, stimulent les fonctions hépato-biliaires, ils ont un pouvoir anti-fermentaire.

XI.7- Propriétés immunorégulatrices

Les huiles essentielles permettent de relancer les défenses immunitaires.

XII- Propriétés anticorrosif

Nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [108-112]. Aujourd'hui, environ 4468 articles traitent des extraits naturels de plantes comme inhibiteur de corrosion.

XIII- Domaines d'utilisation

XIII.1- phytothérapie

L'aromathérapie est une branche de la phytothérapie qui utilise les HE pour traiter un certain nombre de maladies. Le terme aromathérapie vient du chimiste Français René-Maurice Gattefosse, qui a utilisé l'HE de lavande pendant la première guerre mondiale pour soigner des blessures et des infections. Selon lui, la lavande était plus appropriée pour traiter les infections que plusieurs antiseptiques utilisés à cette époque. Cette spécialité préoccupe de plus en plus des médecins et des pharmaciens qui ont publié un nombre important d'ouvrages d'aromathérapie [113].

Les HE sont largement utilisés pour traiter certaines maladies internes et externes (infections d'origine bactérienne ou virale, troubles humoraux ou nerveux). En médecine dentaire, plusieurs HE ont donné des résultats cliniques très satisfaisantes dans la désinfection de la pulpe dentaire, ainsi que dans le traitement et la prévention des caries [114 - 116]. La listerine qui est une solution constituée d'HE de thymol et d'eucalyptol possède une grande activité bactéricide sur les microorganismes de la salive et de la plaque dentaire [114].

Les huiles essentielles de thym et de romarin ont été utilisées pour soulager la fatigue, les maux de tête, les douleurs musculaires et quelques problèmes respiratoires.

Malheureusement, ces prescriptions ne possèdent pas de bases scientifiques rigoureuses car elles sont souvent tirées de pratiques et de tâtonnements empiriques [117].

Des études très récentes ont montré que le géraniol a une action sur les cellules cancéreuses du colon [118], en plus de l'activité anti inflammatoire, récemment mise en évidence [119].

XIII.2- En aéro-ionisation

Dans les locaux, on peut aseptiser l'atmosphère avec un ionisateur d'huiles essentielles. Il se forme ainsi des aérosols vrais aromatiques, ionisées, créant de l'oxygène naissant ionique, fortement bactéricide, tout en contribuant à dépolluer l'atmosphère [120 - 122]. Elles servent dans la fabrication du " paragerm ", solution volatile à base d'essences naturelles (citron, lilas) à activité bactéricide, acaricide et fongistatique qui s'est révélée sans aucune toxicité pour l'homme aux doses utilisées [123].

XIII.3- En parfumerie et cosmétologie

L'utilisation des HE dans les crèmes et les gels permet de préserver ces cosmétiques grâce à leur activité antiseptique et antioxydant, tout en leur assurant leur odeur agréable [124 - 126].

XIII.4- En industrie alimentaire

En industrie alimentaire, on cherche toujours à avoir une conservation saine et de longue durée pour les produits consommés ainsi qu'une qualité organoleptique meilleure. Une nouvelle technique pour réduire la prolifération des micro-organismes réside dans l'utilisation des HE [127 ; 128]. Les plantes aromatiques et leur HE sont utilisés dans la conservation des denrées alimentaires. Parmi le groupe diversifié des constituants chimiques des HE [129], le carvacrol, qui exerce une action antimicrobienne bien distinguée, est additionné à différents produits alimentaires en industrie agro-alimentaire [130]. Ils y sont rajoutées pour rehausser le goût et pour empêcher le développement des contaminants alimentaires [131- 134]. Plusieurs travaux ont montré que les HE de thym, d'origan, de cannelle et d'autres plantes aromatiques

ont un effet inhibiteur sur la croissance et la toxinogénèse de plusieurs bactéries et champignons responsables de toxi-infections alimentaires [135 - 137].

XIII.5- Médecine dentaire

En médecine dentaire, par leur diversité moléculaire et leur propriété antiseptique, les huiles essentielles ont trouvé une grande application et ont donné des résultats cliniques très satisfaisants notamment les huiles essentielles de : *chamaemelum nobile* (camomille romaine), et d'*Eugenia caryophyllus* (clou de girofle) [88].

XIV- Les méthodes d'analyse des huiles essentielles

Quelque soit le domaine d'utilisation des huiles essentielles (parfumerie, cosmétique, industrielle ; industrie pharmaceutique et agroalimentaire), une parfaite connaissance de leur composition chimique est nécessaire pour en contrôler la qualité et y déceler une éventuelle spécificité en vue de leur valorisation. Ainsi l'analyse des huiles essentielles, qui consiste en des méthodes de séparation et d'identification des composants, reste une étape importante. Cependant, elle demeure une opération délicate nécessitant la mise en œuvre de diverses techniques [139].

La chromatographie est le procédé fréquemment utilisé pour séparer les constituants des huiles essentielles. Elle se base sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile. La séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit de leurs adsorptions et désorptions successives sur la phase fixe, soit de leurs solubilités différentes dans chaque phase [140]. Plusieurs méthodes existent :

XIV.1- Chromatographie sur couche mince (CCM)

Il s'agit d'une technique de routine utilisée pour l'analyse rapide de fractions obtenues à la suite d'une séparation initiale. Elle repose principalement sur des phénomènes d'adsorption.

Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide en plastique ou en aluminium, les substances migrent, entraînés par la phase mobile composée d'un ou de plusieurs solvants. Ensuite, le repérage des molécules s'effectue soit par ultra-violet (UV), soit par un colorant spécifique ou encore par exposition aux vapeurs d'iode [141]. Cette technique, beaucoup moins performante que la chromatographie en phase gazeuse, peut être utilisée en routine pour le contrôle de qualité des huiles essentielles [142].

XIV.2- Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

C'est de loin la technique la plus utilisée pour les huiles essentielles. Elle permet l'individualisation des constituants, leur quantification et le calcul de leurs indices de rétention (Ir). Le principe est basé sur la séparation des différents solutés gazeux par migration différentielle le long de la phase stationnaire. La phase mobile est un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé gaz vecteur [143].

XIV.3- chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse CPG/SM

Le but de combiner entre la chromatographie en phase gazeuse, Figure 15, et la spectrométrie de masse CPG-SM, après séparation chromatographique, est d'ajouter à la chromatographie une deuxième dimension analytique [144]. Le principe consiste à transférer les composés séparés par chromatographie en phase gazeuse par la phase mobile (le gaz vecteur) dans le spectromètre de masse au niveau duquel, ils vont être fragmentés en ions de masse variables dont la séparation sera en fonction de leur masse [142 ; 145].

L'identification est ensuite réalisée par comparaison des indices de rétention (Ir) et des données spectrales (spectres de masse) des constituants individualisés avec les caractéristiques de produits de référence contenus dans des bibliothèques de spectres [146].

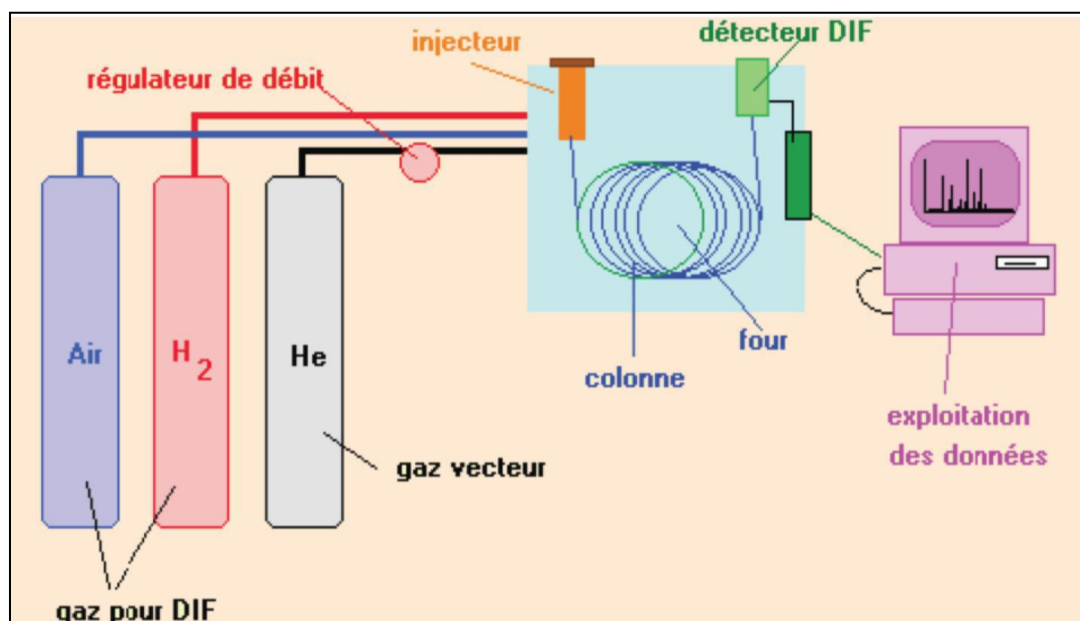


Figure 15 : Chromatographie en phase gazeuse muni d'un détecteur à ionisation de flamme

Actuellement cette technique est la plus fréquemment utilisée, elle repose sur le principe de la séparation des composés volatils d'un mélange complexe. Cette méthode consiste à injecter l'huile essentielle diluée dans un solvant (non retenu par la phase stationnaire) dans une colonne, cette dernière est liée à un spectromètre de masse lui-même lié à un détecteur.

Chaque constituant possède un indice de rétention, ce dernier est un paramètre caractéristique de chaque constituant de l'huile essentielle.

Le couplage CPG/SM en mode impact électronique (SM-IE) est la technique la plus utilisée dans le domaine des huiles essentielles. Il permet de connaître, dans la grande majorité des cas, la masse moléculaire d'un composé et d'obtenir des informations structurales relatives à une molécule à partir de sa fragmentation [147].

Dans certains cas où se trouvent des molécules non connues dans la littérature (nouvelles molécules), on fait appel à d'autres techniques spectroscopiques telle que : RMN unidimensionnelle (^1H , ^{13}C) bidimensionnelle (COSY, HSQC, HMBC...) IR après purification de la molécule cible par les divers méthodes chromatographiques [147 ; 148].

XIV.4- Chromatographie en phase gazeuse couplée à l'olfactométrie (CPG/O)

Les huiles essentielles obtenues renferment très souvent des centaines de composés volatils. Le couplage CPG/O combine la séparation des composés volatils par CPG avec l'évaluation olfactive. En sortie de colonne, une partie des composés élués est envoyée vers un cône de détection nasale qui permet l'évaluation olfactive en même temps que l'enregistrement du chromatogramme.

Tous les types de détecteurs peuvent être utilisés en parallèle au port d'olfaction, mais ce sont les détecteurs DIF ou de masse qui sont les plus fréquemment utilisés.

Afin d'éviter l'inconfort dû aux effluents chauds et la déshydratation de la muqueuse nasale qui conduit à une perte de sensibilité, de l'air humide est ajouté en sortie de cône.

L'opérateur enregistre ses données olfactives grâce à divers dispositifs de saisie (Bouton presseur, curseur, enregistrement vocal) reliés à un ordinateur [149]. La CPG/O trouve de nombreuses applications tant en recherche et développement qu'en contrôle qualité. En effet, un certain nombre de composés à odeurs négatives (off flavour) ne sont pas détectés par les instruments classiques. Dans ce cas, la CPG/O est un moyen très efficace pour les mettre en évidence grâce au faible seuil de perception du nez humain. Deux types de données peuvent être obtenus lors d'une analyse CPG/O. Tout d'abord la sensation perçue par l'évaluateur qui est décrite à l'aide d'un descripteur et l'intensité de la perception [149].

XIV.5- La chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

Cette technique est indiquée pour étudier les constituants non volatils des concrètes et des absolues ou pour effectuer des préfractionnements. Elle peut être couplée également à un analyseur de masse [142].

La chromatographie liquide à haute performance utilise une phase stationnaire très fine et une phase mobile liquide circulant sous l'effet d'une haute pression. Après la séparation des

différents constituants de l'échantillon, un ordinateur assure l'acquisition et le traitement des données [150].

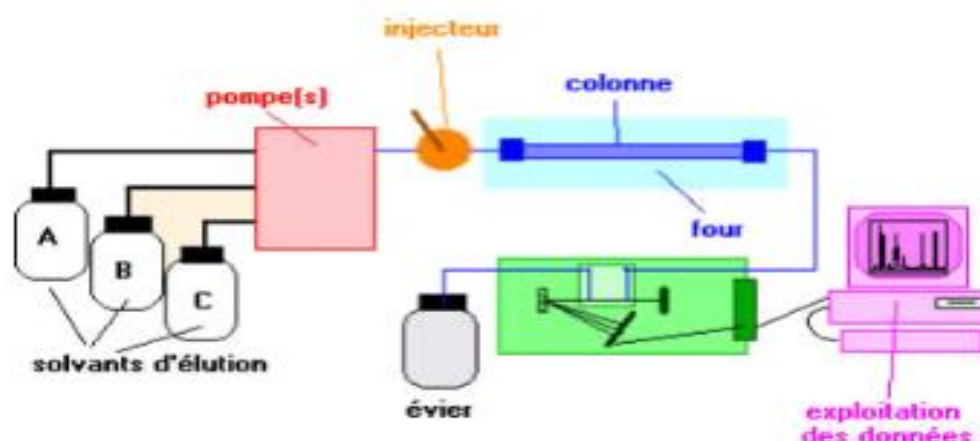


Figure 16 : La chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

XIV.6- La Résonance Magnétique Nucléaire RMN

Parmi toutes les techniques spectroscopiques, la RMN est la technique de choix pour la caractérisation des molécules organiques ; elle permet l'accès à des informations concernant le squelette et la fonctionnalisation des molécules [151].

L'originalité de la RMN par rapport aux autres techniques spectroscopiques réside dans le fait d'apporter une information précise et individuelle sur la très grande majorité des atomes constitutifs de la molécule, de permettre l'identification des connexions entre atomes des diverses entités tout en les situant dans l'espace les uns par rapport aux autres [152].

XV- Toxicité des huiles essentielles

Bien que d'origine naturelle, les huiles essentielles peuvent se révéler dangereuses pour la santé. Il est ainsi important de connaître le produit, le choisir selon des critères qualitatifs rigoureux (produit de qualité non falsifié, non contaminé par des pesticides), de respecter scrupuleusement les doses et de choisir le mode d'administration adéquat, et ce afin d'éviter la survenue d'effets indésirables, voire même des interactions avec d'autres médicaments.

Ainsi, les huiles essentielles peuvent s'avérer allergisants, photosensibilisants, cytotoxiques, irritants, néphrotoxiques, hépatotoxiques, neurotoxiques...

On distingue les toxicités suivantes : Bien que d'origine naturelle, les huiles essentielles peuvent se révéler dangereuses pour la santé. Il est ainsi important de connaître le produit, le choisir selon des critères qualitatifs rigoureux (produit de qualité non falsifié, non contaminé par des pesticides), de respecter scrupuleusement les doses et de choisir le mode d'administration adéquat, et ce afin d'éviter la survenue d'effets indésirables, voire même des interactions avec d'autres médicaments. Ainsi, les huiles essentielles peuvent s'avérer

allergisants, photosensibilisants, cytotoxiques, irritants, néphrotoxiques, hépatotoxiques, neurotoxiques... On distingue les toxicités suivantes :

XV.1-Toxicité par voie orale

La majorité des huiles essentielles couramment utilisées présentent une toxicité par voie orale faible avec des doses létales à 50% (DL50) supérieures à 5 g/kg. Cependant, la Sarriette et l'Origan présentent une toxicité élevée autour des 1.4 g/kg (données observées chez l'animal), tandis que les plus toxiques sont les huiles essentielles de Boldo (0,13 g/kg), de Chénopode (0,25 g/kg), de Thuya (0,83 g/kg), ainsi que l'essence de moutarde (0,34 g/kg) [92]. L'eugénol, l'un des constituants du Thym, peut s'avérer hépatotoxique et même entraîner une insuffisance rénale chez l'enfant à doses élevées (10 ml) [153]. En effet, les accidents les plus graves sont généralement observés chez les enfants suite à l'ingestion de quantités importantes d'huiles essentielles.

XV.2-Toxicité dermique

L'usage des huiles essentielles en application locale, en parfumerie ou en cosmétique, peut générer des irritations, allergies voire photosensibilisation. C'est le cas de l'huile essentielle de Thym, d'Origan, de la Sarriette qui sont connues pour leur pouvoir irritant et agressif, l'huile essentielle de Cannelle qui est dermocaustique et allergisante pour les terrains sensibles, et les essences d'agrumes (pamplemousse, citron...) qui sont photosensibilisantes par des réactions épidermiques après exposition au soleil [154].

XV.3-Cytotoxicité

Certaines huiles essentielles peuvent s'avérer cytotoxiques sur les cellules animales et humaines. En effet, il a été démontré que les huiles essentielles d'Origan, de différentes variétés, présentent une forte cytotoxicité sur des cellules humaines cancéreuses [155 ; 156].

Egalement, il a été démontré que les huiles essentielles de Thym et de Lavande, selon la phase dans laquelle elles sont mises en contact (phase liquide ou gazeuse), sont cytotoxiques sur des cellules animales (hamster) [157].

XV.4-Neurotoxicité

Certaines huiles essentielles peuvent être convulsivantes et abortives suite à une utilisation prolongée. C'est le cas des huiles essentielles à thuyones (Thuya, Absinthe, Sauge officinale) qui sont neurotoxiques [154 ; 158].

Conclusions

Les huiles essentielles sont des substances naturelles complexes, possédant des caractéristiques physico-chimiques bien définies, et répondant à des critères de qualité qu'il faut connaître pour éviter tout risque de toxicité qui peut se révéler dangereuse pour la santé.

Par ailleurs, ces produits présentent une grande variabilité de leurs constituants chimiques, leur attribuant de nombreuses propriétés médicinales, biologiques et industrielle qu'il convient de connaître et de valoriser.

Aujourd'hui, l'étude chimique et pharmacologique des huiles essentielles est donc une étape inévitable en vue de la mise au point de médicaments efficaces et mieux tolérés d'une part, d'autre part, l'attention de beaucoup des chercheurs s'est focalisée sur les propriétés anti-corrosives des produits naturels d'origine végétale.

La corrosion constitue un problème énorme dont les conséquences sont néfastes. L'utilisation des inhibiteurs est l'une des méthodes les plus pratiques pour la protection contre la corrosion; en particulier dans les solutions acides. Toutefois, les composés synthétiques utilisés comme inhibiteurs, sont coûteux et pour la plupart, présentent une forte toxicité. La nature non-toxique et biodégradable des produits naturels a conduit à leur utilisation en tant qu'inhibiteurs verts. Les produits naturels tels que les composés extraits de plantes semblent être une alternative écologique idéale pour remplacer les traditionnels inhibiteurs de corrosion. Ce qui fait l'objet de notre étude qui sera détaillé dans le Chapitre II de la partie expérimentale.

CHAPITRE III

APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE GENRE *ARTEMISIA*

Introduction

L'armoise ou le genre *Artemisia* comprend quelques 400 espèces, réparties sur les cinq continents [159]. Au Maroc, il est représenté par douze espèces. L'huile essentielle contenue dans les feuilles des *Artemisia*, est connue pour ses propriétés régulatrices du cycle menstruel. On l'utilise aussi pour soigner les infections urinaires. D'ailleurs, le nom de son genre vient du nom latin de la déesse Artémis et qui avait pour rôle de protéger les femmes malades [160]. Le nom anglais Wormwood (attribué à toutes les armoises) fait allusion à son pouvoir vermifuge bénéfique pour l'homme et le bétail. En médecine chinoise, on l'utilise pour faire des moxas : bâtonnets d'armoise séchée que l'on fait brûler à proximité des points des méridiens pour les chauffer. Ce principe est utilisé en moxibustion et est une alternative à l'acupuncture et à l'acupression [160]. L'huile essentielle, neurotoxique et abortive, est interdite pendant la grossesse et aussi chez le bébé et l'enfant.

Artemisia mesatlantica appartient au genre des *Artemisia*, à la famille des Astéracées. Elle a été classée, selon l'UICN (Union Internationale pour la Conservation de la Nature en Afrique du Nord), comme une espèce endémique du Maroc, rare et en danger [161]. Elle se localise en Haut Atlas, Moyen Atlas et l'Anti Atlas. L'étagement de l'*A.mesatlantica* apparaît en Haut Atlas sur un sol limoneux pauvre et caillouteux. À 1900m d'altitude, *Artemisia herba-alba* abonde avec *A. mesatlantica* jusqu'à 2000m d'altitude où l'*A.mesatlantica* forme un peuplement piqueté de genévrier rouge [162].

I- Généralité

I.1- Présentation des astéracées (composées)

Les astéracées sont des plantes angiospermes dicotylédones appartenant aux sous classes des gamopétales ou astérides (Asteridae) et à l'ordre des Astérales.

Auparavant, les astéracées étaient connues sous le nom de composacées (Compositae), et certains auteurs utilisent encore cette dénomination. On distingue quatre sous familles : les tubuliflores ou carduacées, les liguliflores ou chicoracées, les labiatiflores et les radiées ou corymbifères.

La famille des astéracées avec près de 1500 genres et pas loin de 26.000 espèces dont 750 endémiques (suivant les sources) est la seconde en importance, derrière celle des orchidacées.

Elle est présente dans toutes les régions du monde principalement dans les régions tempérées et à l'exception des pôles.

Les astéracées peuvent être annuelles, bisannuelles ou vivaces. On y trouve surtout des plantes vivaces et à feuilles alternes. Dans la grande majorité des cas, les astéracées sont des plantes herbacées mais elles sont également représentées par des arbres, des arbustes ou des lianes, certaines sont également succulentes [163].

Les astéracées ont la caractéristique d'avoir des fleurs regroupées en capitules, c'est-à-dire serrées les unes à côté des autres, sans pédoncule, sur l'extrémité élargie d'un rameau ou d'une tige et entourées d'une structure formée par des bractées florales appelée involucre. Les fleurs, appelées aussi fleurons, sont caractérisées par leurs anthères soudées. En effet, ce que l'on prend couramment pour une fleur est un ensemble de fleurs sessiles insérées sur un petit réceptacle. Les pétales sont soudés et forment un tube court suivi d'une languette allongée dans le cas de fleurs ligulées, ou un long tube entourant les anthères et le style dans le cas des fleurs tubulées l'extrémité des pétales pouvant alors être libre. Le capitule peut être formé uniquement de fleurs tubuleuses uniquement de fleurs ligulées (pissenlit) ou de fleurons périphériques ligulés entourant un disque de fleurons tubulés (marguerite) [163].

Le fruit des Astéracées est un akène généralement surmonté d'un Pappus (une aigrette de soies correspondant au calice persistant). Le but du Pappus est de favoriser la dispersion des graines par le vent (anémochorie). Les feuilles des astéracées sont généralement alternes, simples, mais chez certaines espèces elles peuvent être divisées. De très nombreuses astéracées sont cultivées dans les jardins pour leurs fleurs, soit comme plantes ornementales, soit pour être destinées à l'industrie des fleurs coupées: achillées, bleuets, dahlias, gaillardes... D'autres astéracées sont consommées comme l'artichaut, la laitue, le tournesol...

Certaines astéracées sont toxiques ou hallucinogènes comme par exemple *Artemisia mexicana*. Cependant, d'autres astéracées possèdent des vertus médicinales remarquables : armoise, camomille... [163].

Les astéracées sont essentiellement terrestres, mais elles peuvent être également épiphytes ou aquatiques.

I.2- Les Asteraceae dans la médecine traditionnelle

Les plantes de cette famille ont des utilisations importantes dans la médecine traditionnelle [164;165] comme par exemple: Les préparations de drogue riche en

flavanoïdes. *Helichrysum Arenarium* a été employé comme remède des infections hépatiques. L'artichaut (*Cynara Scolymus*) est également apprécié pour sa grande réputation dans la médecine populaire, la propriété de protection du foie est attribuée aux extraits des feuilles de cette plante [164].

Marticaria Chamomilla, est l'une des plus anciennes plantes pharmaceutiques, des extraits aqueux et alcooliques ont été employés intérieurement et extérieurement pour leur activité curative des blessures et anti-inflammatoire [165].

Il s'avère que *Ambrosia Maritima* a un effet mortel sur les escargots, elle aussi est utilisée comme antispasmodique, diurétique pour favoriser l'élimination du calcul rénal, pour le contrôle du Bilharziose et [166].

Xanthium Spinosum, utilisée pour le traitement du diabète, la fièvre intermittente, la rage, elle est aussi utilisée comme stimulant de la sécrétion de la salive et de l'urine [167].

Dans la médecine hawaïenne traditionnelle, la plante *Bidens Campyloteaca*, a été employée dans le traitement de la faiblesse générale du corps, et les troubles d'estomac et de la gorge, et pour stimuler l'appétit et traiter les cas graves d'asthme, tandis que *Bidens Andicola*, est utilisée dans la médecine populaire péruvienne comme antirhumatismal, une décoction de la plante est prétendu être efficace une fois prise oralement comme contraceptif.

D' autre part, les feuilles de *Bidens Pilosa* sont utilisées comme traitement pour le rhumatisme, pour les yeux irrités, pour les troubles abdominaux, pour les ulcères, pour les glandes gonflées et pour le mal des dents [168 ; 169 ; 170].

La préparation fraîche des feuilles sèches de *Tanacetum Parthenium* est utilisée comme remède pour le contrôle de l'arthrite et de la migraine [171].

En Chine *Inula Britannica* est utilisée pour le traitement des bronchites et pour d'autres inflammations tandis qu'*Inula Grantioide* est recommandée pour le traitement de l'asthme. D' autre part, *Inula Salsoloides* est employée pour le traitement de la dysenterie et les maladies inflammatoires [172 - 174].

Otanthus Martimus, est employée par les bédouins pour le traitement des bronchites asthmatiques [175]. Les feuilles de *Centaurea melitnetis*, sont utilisées contre l'hypoglycémie [165].

Les feuilles d'*Onopordon Acanthium* ont été utilisées pour le traitement des cancers de la peau, alors que celles d'*Eupatorium Inulaefolium* ont été utilisées extérieurement pour le lavage des blessures et des boutons [176;177].

II- Le genre *Artemisia*

Le genre *Artemisia* appartient à la famille des *Astéracées*: c'est l'un des genres le plus répandu et le plus étudié de cette famille; il contient un nombre variable d'espèces allant jusqu'à 400 espèces [178]. Il a été rapporté que le genre *Artemisia* est riche en métabolites secondaires tels que les flavonoïdes, les acides cafféoylquinic, les coumarines, les huiles essentielles, les stérols et les acétylènes [179]. Les espèces qui appartiennent au genre *Artemisia* possèdent des propriétés thérapeutiques, elles sont non seulement utilisées dans la médecine traditionnelle, mais aussi dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique [180].

II.1- Effet thérapeutique du genre *Artemisia*:

Un grand nombre des plantes du genre *Artemisia* ont été employées dans la médecine classique en tant que:

 *Artemisia herba alba* qui pousse abondamment dans le Moyen-Orient et qui est une plante médicinale bien connue et extensivement utilisée dans la médecine populaire irakienne pour le traitement du diabète [181,182].

 *L'Artemisia anomala*, a été employée pendant des siècles en Chine comme analgésique, hémostatique, antibiotique et aussi pour traiter les plaies. Tandis que *A. keiskeana*, a été employée comme drogue chinoise traditionnelle pour le traitement des maladies rhumatismales, en outre *A. eriopoda*, a été employée dans la médecine traditionnelle en Chine du sud au lieu de l'herbe chinoise traditionnelle *A. annua*, alors que *A. mongolica*, est habituellement utilisée pour traiter les inflammations et le froid [183 ; 184].

 Le sesquiterpène lactone *qinghaosu* qui a été isolé de *A. annua*, a pendant plusieurs siècles été considéré comme l'une des drogues les plus valables utilisées en médecine traditionnelle chinoise dans le traitement de la malaria cérébrale [185].

 *arborescens* est connue dans le secteur méditerranéen comme boisson alcoolisée, et a été employée dans la médecine classique comme un antispasmodique, d'autre part, *A. cina* et *A. herba alba* ont une action contre les vers ronds, en particulier les ascarides *Lumbricoides* [185 - 187].

 *Scoparia* est employée en tant que purgative, *A. giraldii* est employée pour traiter la pharyngite et la pneumonie, en outre *A. mongolica*, et *A. vesta*, ont été fréquemment utilisées pour le traitement des infections fongiques telles que la tinea et la grive [188 ; 189].

 *Monospermia* utilisée pour certains désordres de GIT, comme il possède une activité spasmolytique [190].

III- L'espèce *Artemisia herba-alba*

Connue depuis des millénaires, l'*Artemisia herba-alba* (armoïse herbe blanche) a été décrite par l'historien grec Xénophon, dès le début du IV^e siècle av. J.-C., dans les steppes de la Mésopotamie [191]. Elle a été répertoriée en 1779 par le botaniste espagnol Ignacio Jordán Claudio de Assoy del Rio [192]. C'est une plante essentiellement fourragère, très appréciée par le bétail comme pâturage d'hiver. Elle présente une odeur caractéristique d'huile de thymol et un goût amer d'où son caractère astringent [193]. Plusieurs noms sont attribuées à l'*Artemisia herba-alba*; thym des steppes, absinthe du désert. En Afrique du Nord et au Moyen-Orient, on l'appelle, en communément, (الشَّيْح) ou (الشَّيْح الْخَرَسَانِي) selon les régions.

En France, *Artemisia herba alba*. Est nommée : “ armoïse blanche“. Dans le monde Arabe, l'appellation générique de plusieurs armoïses est Shîh ou Chorayara ; tandis qu'au Maroc, l'espèce est connue sous plusieurs nominations :

Izri (Souss), îfsî, fessî (Moyen Atlas), Shîh dwida (l'armoïse pour les petits vers) et shîh khorasani (armoïse du Khorasan) [194].

L'*Artemisia herba-alba* est bien connue depuis l'Antiquité. Elle est citée dans la Bible à plusieurs reprises avec le nom hébreux *la'anah*. Le nom anglais Wormwood (attribué à toutes les armoïses) fait allusion à son pouvoir vermifuge bénéfique pour l'homme et le bétail.

Artemisia herba alba a été employée dans la médecine traditionnelle dans différents pays [195 ; 196]. C'est une plante connue depuis longtemps par la pharmacopée Marocaine, elle est partout prescrite comme vermifuge (surtout chez les ovins), emménagogue, diurétique, stomachique, antiseptique intestinal, tonique, dépurative, cholagogue, antidiabétique, contre la lithiase rénal, contre l'intoxication [194].

L'armoïse blanche est administrée également dans tous les refroidissements et comme synergique de tous les antidotes.

Dans le moyen Atlas, associée à des plantes astringentes, elle est indiquée, à l'intérieur et à l'extérieur, comme antirabique.

Le miel butiné sur les fleurs de l'armoïse blanche, de couleur blanche, est réputé posséder les propriétés de la plante.

La plante sert aussi, dans les régions où elle pousse, à aromatiser le café [194].

III.1- Classification systématique de L'*Artemisia herba alba*

Artemisia herba alba est une espèce de la famille des Astéracées (anciennement appelées Composées), appartenant à la classe des Dicotylédones, sous classe des Gamopétales, généralement rattachée à l'ordre des Tubuliflorales. Cette famille forme la plus

grande famille du règne végétal. L'identification systématique de la plante est représentée dans le tableau 8 [197].

Tableau 8 : Aspect systématique d'*Artemisia herba alba*.

Embranchement	Phanérogames
Sous- embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotylédones
Sous-Classe	Gamopétales
Ordre	Tubuliflorales
Famille	Asteraceae
Genre	<i>Artemisia</i>
Espèce	<i>Artemisia herba alba</i> .

III.2- Description botanique

C'est une plante vivace au petit buisson à racines obliques nombreuses et rhizosphère peu profonde, tiges ligneuses, ramifiées pouvant atteindre 0,70m de haut, beiges, très feuillées. Feuilles grises argentées, Figure 17. Capitules groupés en grappes et en une longue panicule, à peu près sessiles, cylindracés, petits (3 mm de longueur). Fleurs par 5 dans chaque capitule. Akènes coiffés latéralement par le périanthe, oblongs, glabres et lisses, Figure 18. [197].



Figure 17 : Feuilles A. herba alba



Figure 18 : L'espèce A. herba alba

III.3- Habitat

L'*ArtemisiaHerba-Alba* est largement répandue depuis les îles Canaries et le sud-Est de l'Espagne jusqu'aux steppes d'Asie centrale (Iran, Turkménistan, Ouzbékistan) et à travers l'Afrique du Nord, l'Arabie et le Proche-Orient. En Afrique du Nord (du Maroc à l'Égypte). Cette espèce couvre d'immenses territoires évalués à plus de dix millions d'hectares, l'*Artemisia herba-alba* est absente des zones littorales nord. Cependant, l'espèce se raréfie dans l'extrême sud [198].

C'est une plante endémique du Maroc qui figure parmi les espèces les plus exploitées pour l'extraction des huiles essentielles ou comme plante médicinale. Elle s'étale sur les hauts plateaux de l'Est, la Moulouya, dans la région Ouest aride du Haouz (ou elle croît sur des terrains calcaires, des coteaux ou des plateaux), les basses et moyennes altitudes (500-2000 m) du Moyen Atlas et quelques stations dans le Rif oriental et le Souss continental.



Figure. 19 : Répartition géographique et écologie

III.4- Biologie

L'*Artemisia herba-alba* est une plante ligneuse basse et toujours verte. Ses caractéristiques morphologiques et physiologiques font d'elle une espèce bien adaptée aux conditions climatiques arides. Le dimorphisme saisonnier de son feuillage lui permet de réduire la surface transpirante et d'éviter ainsi les pertes d'eau [199]. Grâce à son système racinaire très dense à la surface, l'*Artemisia herba-alba* est capable de valoriser toute humidité superficielle occasionnée par des petites pluies [200]. Cette espèce est également capable d'exploiter l'humidité du sol jusqu'à 50 cm de profondeur [201] et peut profiter des fractures de la croûte, pour atteindre les poches d'humidité, notamment dans les sols à encroûtement calcaire [199]. Evenari et coll. (1980), ont rapporté que chez les plantes âgées d'*Artemisia herba-alba*, la tige principale se divise en « branches » physiologiquement indépendantes les unes des autres et susceptibles de mourir sans entraîner la mort de la plante entière [202]. La floraison de cette espèce débute le plus souvent en juin mais les fleurs se développent essentiellement à la fin de l'été. Lors des années pluvieuses et dans les sols qui lui conviennent, l'*Artemisia herba-alba* présente une forte production de graines et un pouvoir de régénération élevé [198].

III.5- Ecologie

L' *Artemisia herba-alba* existe dans des bioclimats allant du semi-aride jusqu'au saharien (entre les isohyètes de 150 à 500 mm). Elle semble indifférente aux altitudes et peut

vivre dans des régions d'hiver chaud à frais. Par ailleurs, cette espèce est abondante dans le centre sur des sols, à texture fine, assez bien drainées (marnes, marno-calcaires en pente). Dans le sud, elle pousse sur des sols bruns steppiques de texture moyenne et en extrême sud sur des sols sableux. L'armoise résiste à la sécheresse, supporte le gypse et des niveaux de salinité modérément élevés. Dans un biome steppique type, les groupements d' *Artemisia herba-alba* sont marqués par deux strates : une strate de ligneux bas (environ 40cm du sol) et une autre constituée d'herbacées annuelles (hauteur moyenne de 20cm).

III.6- Les composants majoritaires d'huiles essentielles de l'espèce *Artemisia herba alba*

Les huiles essentielles de l'espèce *Artemisia herba alba* ont fait l'objet d'un grand nombre d'études. Nous avons recensé les composants majoritaires d'huiles essentielles (% $\geq$ 5.0) rapportées dans les tableaux 9 et 10:

Tableau 9: Composants majoritaires (% $\geq$ 5.0) d'huiles essentielles d'espèces *Artemisia herba alba* distribuées dans les pays Maghrébins.

Composé (%)	Méchr ia, L'ouest d'Algérie (Bouchik hi <i>et al.</i> , 2010) [203]	Nord Sahara Algérie n (Dahma ni- Hamza ui et Baaliou amer, 2010) [204]	Bisk ra (Bez za <i>et al.</i> , 2010) [205]	M'sila (Dob et Benab del kader, 2006) [206]	Dejelfa (Dahm ani- Hamza oui et Baaliou amer,20 05) [207]	Tunie (semi - aride) (Kadr i <i>et al.</i> , 2011) [208]	Tun ise (Zo u ari <i>et al.</i> , 201 0) [20 9]	Maroc (Boutkhil <i>et al.</i> , 2009) [210]		Nord est du Maro c (Aziz <i>et al.</i> , 2012) [211]	Machr aa Maroc (Paoli ni <i>et al.</i> , 2010) [212]
								Ouj da	Erra c hidia		
Camphène		4.9-4.5									5.50
1,8-Cinéole		13.4-2.4			5.80	8.91			4.98		
α -Thujone			7.85			24.88	8.73	21.17	17.27		
β -Thujone	41 20			15.00		8.32		46.75	9.91		
Chrysanthénone			4.98	15.80					6.37	30.60	25.80
Camphre	22.20	49.3- 48.1		19.40	5.60	10.81		8.41	17.79	27.40	31.90
(E)-Pinocarvéol				16.90							
Pinocarvone		5.6-5.5									
Bornéol		7.3-7.1									
Verbenone			7.19								
Acétate de Chrysanthényle			25.12				10.6 0		10.90		

Acétate de sabinyle							9.13				
Acétate de myrtenyle			7.39								
Davana ether					8.80						
Germacrene D						14.48					
Davanone					36.10				6.65		
(2E,3Z) 3,5-Heptadienal-2-ethyliden-6-Me			8.39								

Tableau 10 : Composants majoritaires (% $\geq$ 5.0) d'huiles essentielles d'espèces *Artemisia herba-alba* récoltées de différents pays.

Composé (%)	Ouest d'Azerbaïdjan (Aghaei <i>et al.</i> , 2011) [213]	Jordanie (Hudaib <i>et al.</i> , 2006) [214]	Egypte (Abou El-Hamd <i>et al.</i> , 2010) [215]	Valentina Sud de l'Espagne (Salido <i>et al.</i> , 2001) [216]
Myrcène				5.10
<i>p</i> -cymène				13.50
1,8-cinéole	7.42		50.00	10.20
Santolinol		13.00		
γ -Terpinène				5.50
Artemisylcétone		12.40		
α -thujone		24.70	27.00	
β -thujone	35.66			
Chrysanthénone				6.70
Camphre	34.94			
Acétate de chrysanthényle				5.60
Acétate de sabinyle		5.40		
Acétate de caryophyllène		5.70		
Davanone				18.10

D'après les tableaux 9 et 10, représentant les composants majoritaires (% $\geq$ 5.0) d'huiles essentielles rapportées de l'espèce *Artemisia herba-alba*, incluant le 1,8-cinéole, α , β -thujone et le camphre on distingue plusieurs cas :

Les pourcentages les plus élevés en 1,8-cinéole ont été observés uniquement pour l'espèce *Artemisia herba-alba* récoltée en Egypte (Mohamed *et al.*, 2010) (chénotype).

L'espèce *Artemisia herba-alba* trouvée dans les régions de Tunisie (semi-aride) (Kadri *et al.*, 2011), d'Errachidia et d'Oujda (Maroc) (Boutkhil *et al.*, 2009), de l'Ouest d'Azerbaïdjan (Aghaei *et al.*, 2011), Méchria (Bouchikhi *et al.*, 2010) (l'ouest d'Algérie), Jordanie (Hudaib *et al.*, 2006) et de l'Egypte (Abou El-Hamd *et al.*, 2010) sont caractérisées par la présence majoritaire de α et/ou β -thujone.

Le davanone correspond au pourcentage le plus élevé dans l'huile de cette espèce distribuée dans la région de Dejelfa (Dahmani-Hamzaoui et Baaliouamer, 2010).

Le chrysanthénone correspond au pourcentage le plus élevé dans l'huile de cette espèce récoltée au Nord-est du Maroc (Aziz *et al.* 2012).

III.7- Terpènes de l'*Artemisia herba-alba*

Les terpènes sont des polymères constitués d'unités en C5. Les monoterpènes (en C10) sont des substances légèrement volatiles qui forment les huiles essentielles. Ils protègent les végétaux contre les parasites, inhibent la croissance bactérienne et attirent les animaux pollinisateurs [217]. Les principaux monoterpènes identifiés dans l'*Artemisia herba-alba* sont le thujone (monoterpène lactone), le 1,8-cinéol et le thymol [218]. Des monoterpènes alcooliques (yomogi alcool, santoline alcool) ont été mis en évidence [219]. On a aussi identifié des sesquiterpènes (3 unités en C5) et des sesquiterpènes lactones dans plusieurs chémotypes du Moyen-Orient [220]. Le thujone est probablement l'un des constituants terpéniques les plus bioactifs de l'Armoise. Son nom provient de Thuya (*Thuja occidentalis*) plante de laquelle il a été extrait pour la première fois. On l'a identifié également dans d'autres espèces, comme l'Absinthe (*Artemisia absinthium*) et l'Armoise romaine (*Artemisia pontica*). Structuellement lié au menthol, il est constitué d'un cycle en C6 (cyclohexane) avec en plus un groupement exocyclique isopropyl et un groupement lactone. Le thujone est un composé chiral présent à l'état naturel sous forme de deux stéréoisomères : l'alphathujone et le bêta-thujone [221].

IV- Etude botanique de l'espèce *Artemisia Mesatlantica*

IV.1- Systématique botanique.

Tableau 11 : Etude systématique de l'espèce *Artemisia Mesatlantica*

Embranchement	Phanérogames
Sous- embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotylédones
Sous-Classe	Gamopétales
Ordre	Tubuliflorales
Famille	Asteraceae
Genre	<i>Artemisia</i>
Espèce	<i>Artemisia Mesatlantica</i> .

IV.2- Description botanique

Artemisia Mesatlantica, figure 20, est une plante vivace à racine ligneuse, rampante et fibreuse. La tige, qui peut atteindre 1,5 mètre, est herbacée, cylindrique, striée, rougeâtre, un peu velue, dressée et rameuse. Les feuilles sont alternes, profondément lancéolées, découpées en segments, vert foncé dessus, blanches et cotonneuses dessous. Les fleurs jaunes sont

groupées en petits capitules et disposées en petits épis axillaires dont la réunion constitue une longue panicule. Le fruit est ovale et lisse.



Figure 20 : *Artemisia Mesatlantica* dans son habitat naturel dans la région d'Ifrane au Maroc

IV.3- Rendement en huile essentielle du genre *Artemisia*

Le rendement moyen en huile essentielle a été calculé en fonction de la matière végétale sèche de la partie aérienne (tiges, feuilles et fleurs) d'*Artemisia mesatlantica* ont été récoltés au mois de Mars 2010, dans la région entre Ifrane et Boulmane. Le rendement en huile essentielle d'*Artemisia mesatlantica* a fourni un taux de 0,5 %.

Ce rendement peut être considéré comme moyen par rapport à certaines plantes qui sont exploitées industriellement comme source d'huiles essentielles. Il est plus élevé que celui de la rose (0,1-0,35 %) et plus faible que celui de la menthe poivrée (0,5-1 %), le néroli (0,5-1 %), l'anise (1-3 %), la lavande (0,8-2,8 %), le romarin (1-2,5 %) et le thym (2-2,75 %) [222].

Au Maroc, le rendement en H.E de l'espèce *artemisia herba alba* est faible comparativement à celui de 18 provenances d'armoise blanche en Tunisie (0,68 %-1,93 %) [223]. La même variation infraspécifique du rendement d'armoise blanche a été notée en Espagne (0.41 % - 2.30 %) pour 16 échantillons de 4 provenances [224].

Au maroc, plusieurs études ont été effectuées sur le rendement en huile essentielle du genre *Artemisia*, qui ont montré une variabilité de ce dernier dans le même espèce. Le rendement en HE d'*Artemisia herba alba* de la région de Guercif au mois de septembre (0,56 %). Toutefois, il est moins élevé que celui de la cueillette du mois de Mars (0,86 %) et du mois de juin (1,23 %) de la même plante [225]. On remarque une variabilité du rendement dans la même espèce. Même variation infraspécifique a été notée en Italie, le rendement d'*Artemisia verlotiorum* a enregistré un maximum au mois d'avril (0,6 %) et un minimum de 0,1 % au mois de janvier [226].

Le plus haut pourcentage d'huile essentielle est enregistré chez *Artemisia cana* (1,3 %) et *Artemisia frigida* (1,5 %). Par contre, le rendement de la partie aérienne d'*Artemisia absinthium*, *Artemisia biennis*, *Artemisia dracunculus*, *Artemisia longifolia* et *Artemisia*

ludoviciana, compris entre (0,3 % et 0,5 %) [227], est inférieur à celui d'*Artemisia mesatlantica*.

Cette différence en rendement entre les armoises peut être attribué à de nombreux facteurs : stade de croissance, conditions pédoclimatiques et édaphiques de la région, technique d'extraction, etc [228].

IV.4- Composition chimique des HE d'*Artemisia mesatlantica* de la région d'Ifrane

Les analyses chromatographiques des HE d'*Artemisia mesatlantica* de la région d'Ifrane Boulmane ont révélé la présence de soixante composés volatils. Ces constituants représentent environ 99,77 % de l'huile essentielle de la plante [229].

La combinaison en composés volatils de cette espèce est variable, en terme de diversité et de concentration. L'huile essentielle d'*Artemisia mesatlantica* (tableau 12) comprend des esters terpéniques avec l'acétate de terpinyle, des alcools terpéniques comme l' α -terpinéol et des monoterpènes tel que le camphène, le myrcène, le tricyclène et le limonène. Il y a également des oxydes avec le 1,8 cinéole, des cétones sesquiterpènes dont essentiellement la pipéritone et les sesquiterpènes comprenant l' α - muurolène, et le Δ -cadinène.

Tableau 12 : Composition chimique de l'huile essentielle des parties aériennes de l'*Artemisia mesatlantica* récoltées au Maroc en Mars 2010 entre Ifrane et Boulmane

N*	IK Biblio- graphie	IK	Constituant	Aire %
1	926	922	Tricyclène	0,09
2	931	928	α -thujène	0,83
3	939	943	α -Pinène	0,87
4	953	968	Camphène	7,48
5	976	972	Sabinène	0,25
6	980	975	β -pinène	0,08
7	991	986	Myrcène	0,19
8	1011	1016	Δ -3-carène	0,22
9	1018	1024	α -terpinène	0,47
10	1031	1027	Limonène	0,15
11	1033	1031	1,8 -cinéole	2,63
12	1062	1055	cétone d'artemisia	0,50
13	1062	1064	δ -terpinène	0,88
14	1083	1083	Alcool d'Artemisia	0,08
15	1095	1095	α -oxide de pinène	0,52
16	1102	1101	α -thujone	1,38
17	1114	1114	β -thujone	56,33
18	1119	1118	Trans-pinan-2-ol	0,10
19	1133	1130	iso -3 -thujanol	0,24
20	1136	1135	Cis - β -dihydro-terpinéol	1,93
21	1143	1140	Camphre	4,17
22	1158	1157	Trans- β -dihydro-terpinéol	0,30
23	1163	1161	Trans- β -Terpinéol	0,63
24	1177	1173	Terpin -4-ol	0,80
25	1181	1181	Thuj-3-en-10-al	0,09
26	1189	1187	α -terpinéol	0,26

27	1193	1193	Cis –pipéritol	0,61
28	1204	1204	Verbénone	0,16
29	1229	1224	Nordavanone	0,30
30	1258	1256	Trans myrtanol	0,77
31	1287	1287	δ -terpinène-7- al	0,23
32	1350	1350	α –acétate de terpinyl	0,17
33	1373	1368	longicyclène	0,11
34	1387	1372	Iso-longifolène	0,26
35	1398	1406	β –longipinène	0,12
36	1418	1412	E-Caryophyllène	0,61
37	1467	1465	9 -épi- E -caryophyllène	0,44
38	1480	1481	D -germacrène	2,29
39	1499	1497	α -muurolène	0,66
40	1503	1502	A –germacrène	0,27
41	1514	1514	Cubébol	0,30
42	1524	1522	Δ- cadinène	0,17
43	1549	1551	Elémol	0,16
44	1581	1573	Oxyde de caryophyllène	0,89
45	1586	1580	Davanone	1,23
46	1595	1587	Cis alcool d’artenuuique	0,31
47	1600	1599	Trans -β –élémonone	0,51
48	1606	1603	Epoxide II d’ Humulène	0,92
49	1614	1612	1,10 -di- épi- cubénol	0,46
50	1627	625	1- épi- cubénol	2,16
51	1637	1631	3 – iso – thujopsanone	0,18
52	1640	1636	Epi –α- cadinol	0,19
53	1649	1648	β –Eudesmol	0,30
54	1653	1655	α –cadinol	0,71
55	1674	1676	cadalène	0,56
56	1693	1684	Germacrone	0,30
57	1726	1723	Iso-longifolol	0,13
58	1741	1740	8- α - 11- élemodiol	1,39
59	1764	1769	14-oxy- α-muurolène	0,31
60	1814	1816	Iso-acétate de longifolol	0,12

La classification des composants identifiés basée sur les groupements fonctionnels montre la dominance des monoterpènes oxygénés chez l’*A.mesatlantica*. Sa distribution est relativement élevée (71,61%). La β-thujone est le constituant principal (56,33%) suivi du camphène (7,48%) et du camphre (4,17%). Ils sont accompagnés d’autres constituants minoritaires qui ne sont pas dénués d’importance: 1,8-cinéole (2,63%), D-germacrène (2,29%), 1-épi cubénol (2,16%), α-thujone (1,53 %) et davanone (1,23%). Ce qui concorde avec une étude antérieure de Holeman qui a démontré que, par hydrodistillation, la β-thujone constitue 60% de la plante d’*Artemisia mesatlantica* d’Ifrane Boulmane [230]. Il est frappant de noter que la distillation à la vapeur d’*A. Mesatlantica* marocaine de la même région entre Ifrane et Boulmane et de la même année 1990 a révélé un chimiotype composé majoritairement de β-thujone et du camphre (34 et 32% respectivement) [231]. Cette

distinction qualitative et quantitative peut être révélatrice de l'influence de la technique d'extraction sur la composition chimique d'huile essentielle.

L'HE d'*Artemisia mesatlantica* est comparable dans sa composition chimique à l'*Artemisia herba alba* (Astéracées) sauf pour la chrysanthénone, qui est inexistante chez la *mesatlantica*. Communément, l'huile essentielle d'armoise blanche est connue par sa composition en monoterpénoides, surtout oxygénés, comme le 1,8 cinéole, chrysanthénone, chrysanthénol, α/β thujones, davanone et le camphre comme composants majoritaires [232 ;233 ;225]. La chrysanthénone est ainsi présente comme constituant majeur (47,71%) [225]. chez la plupart des armoises. Cette différence de composition chimique peut être un indicateur pour différencier entre deux espèces voisines qui abondent à la même hauteur altitudinale [231].

De ce fait, ce qui caractérise particulièrement la famille des Astéracées, c'est le polymorphisme chimique surtout chez les *Artemisia*. Cette variation ou chimiovariété peut se présenter d'un peuplement à l'autre ou même d'un individu à l'autre et peut être due à des facteurs exogènes comme l'ensoleillement, la nature et les composants du sol, la température, l'altitude, etc. et aux facteurs endogènes tel que le patrimoine génétique des individus. Ces facteurs constituent autant de paramètres qui influencent à la fois le rendement et la qualité chimique de l'huile essentielle [234].

CHAPITRE IV

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE RELATIVE A

L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN

MILIEUX ACIDES PAR DES HUILES ESSENTIELLES ET

DES EXTRAITS DES PLANTES

Introduction

La corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement. C'est un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement. La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [235], par exemple dans le cas des procédés industriels les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs. Ces acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, détartrage acide, et aussi dans les procédés pétrochimiques [236 ; 237], etc....

L'acide chlorhydrique est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques. Il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans les milieux acide, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, utilisation des solutions antirouille ou des inhibiteurs de corrosion.

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

- a) une augmentation de la cinétique de la réaction anodique et / ou cathodique.
- b) une baisse de la vitesse de diffusion des réactifs à la surface des métaux.
- c) Une diminution de la résistance électrique de la surface métallique. Ce qui permet de définir le type de l'inhibiteur utilisé (anodique, cathodique ou mixte).

La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps [238].

Par conséquent, en raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Ils sont utilisés pour la protection de métaux dans l'environnement acide, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement [239].

A partir des travaux publiés dans la littérature au cours de ces dix dernières années, on peut citer les différents inhibiteurs extraits de plantes naturelles que se soit des huiles ou des extraits végétaux, qui ont permis aux chercheurs d'atteindre des valeurs d'efficacité inhibitrices élevées (jusqu'à 99%) pour différents types de métaux utilisés dans l'industrie en contact avec les acides, d'une part. D'autre part, on peut mentionner les différentes techniques utilisées pour l'évaluation de la corrosion et les techniques d'identification des molécules responsables de l'inhibition, afin d'explicitier leurs mécanismes de protection mis en jeu, en tenant compte de leur nature huiles ou extraits.

I- Inhibiteurs de corrosion à base des huiles essentielles et des extraits des plantes

Les huiles et les extraits sont obtenus des différentes parties d'une plante : des feuilles, des graines, des écorces, des racines ou d'autres structures spéciales. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc.....

La composition chimique des HE et d'extraits d'une même espèce peut varier selon la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée, etc.... Les propriétés peuvent varier également, d'où la nécessité de travailler dans les mêmes conditions, pour avoir la reproductibilité des résultats à l'étape d'analyse et d'identification des molécules d'une huile ou d'un extrait.

En 1930, l'extrait de plante de la chélidoine et d'autres plantes a été utilisé comme inhibiteur de corrosion. En 1970 et 1980, l'étude des extraits de plantes est devenue plus étendue. En se basant sur les statistiques des années 1970, on aurait pu penser qu'il y aura un accroissement dans les publications et l'application des extraits de plantes comme inhibiteurs de la corrosion métallique dans les années 90. C'était le contraire qui a été constaté, et la raison n'a pas de lien avec les difficultés rencontrées pour isoler et purifier les ingrédients actifs des extraits responsables de l'inhibition, mais plutôt avec l'effet de l'utilisation de ces inhibiteurs sur l'environnement [240]. Ce qui a poussé plusieurs chercheurs (Hammouti, Bouyanzer, Ebenso, El-Etre, Umoren, Quraishi, etc....), à utiliser une ou plusieurs techniques

parmi celles, les technique citées dans la partie experimental, en tenant compte des conditions opératoires (T°,

Concentration, Solvant d'extraction, etc....). Ils ont pu ainsi vérifier et comprendre le comportement de ces produits naturels via les milieux et les matériaux d'études ce qui a permis de les classer en fonction de leurs pouvoirs d'inhibition de la corrosion en tenant compte de leurs impacts sur l'environnement.

I.1- Inhibiteurs à base des huiles

L'huile des graines de Prickly Pear (*Opuntia Ficus –indica L.*) a été utilisée par Ben Hmamou et coll [241], pour lutter contre la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl (1M). Les résultats obtenus ont montré que c'est un inhibiteur mixte dont l'efficacité pouvant atteindre 90% pour une concentration de 5g/l à 298 K. Cet effet peut diminuer (80%) à une température plus élevée (328 K). En changeant d'inhibiteur et en restant dans les mêmes conditions opératoires, Ben Hmamou et coll. ont obtenu une efficacité de 90% pour 2g/l en utilisant l'huile essentielle de la chamomille (*Chamomilla recutita*), tout en constatant que cette efficacité est indépendante de la température. [242]. Afia et coll, ont utilisé l'huile d'argan pour tester son effet sur la corrosion du même type d'acier et dans le même milieu, l'efficacité inhibitrice était de 81% pour une concentration de 3g/l à 298 K qui diminue quand la température passe à 328K, il a été montré que cet inhibiteur est de type mixte [243]. L'utilisation de l'huile essentielle de *Mentha Spicata L.* par Znini et al., a révélé une efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl (1M) atteignant 97% pour 2g/l d'inhibiteur à 298K, la diminution de cette efficacité est observée aux températures de 303 à 333K, cet inhibiteur est aussi de type mixte. [244]. D'autres études sur l'inhibition de la corrosion par les huiles essentielles dans le milieu HCl sont rapportées dans le tableau suivant (Tableau 13).

Tableau 13 : Différent études réalisés sur l'inhibition de la corrosion par les H.E dans le milieu HCl.

Source de l'inhibiteur	Concentration du Milieu	Type de Métal	Efficacité inhibitrice	T°(K)	Remarques	Réf
huile du Pennyroyal (<i>Mentha pulegium</i>)	1M	Acier	80 % pour 2,76g/l	298	Un inhibiteur cathodique Méthode électrochimique	[245]
huile essentielle de l' <i>Artemisia</i>	0,5M	Tinplate	81 % pour 0,5 g/l	298	-----	[246]
huile de l' <i>Artemisia</i>	1M	Acier	87 % pour 19 g/dm ³	343	Un inhibiteur cathodique	[247]

Huile de <i>jojoba</i>	1M	Fer	100 % pour 0,515 g/l	298	Un inhibiteur cathodique	[248]
Huile de <i>Clove</i>	0,5M	Fer	98 % pour 5 g/l	298	-----	[249]
huile essentielle de fenel (<i>Foeniculum Vulgare</i>)	1M	Acier au carbone	76 % pour 3ml/l	298	Un inhibiteur Mixte	[250]

Par ailleurs les travaux effectués par A. Bouyanzer et al, à l'aide des mesures de perte de poids, de la polarisation électrochimique sur l'huile naturelle de menthe pouliot (*Mentha pulegium*) comme inhibiteur de la corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique 0.5M ont montré que l'huile naturelle retarde la vitesse de corrosion de l'acier. L'efficacité d'inhibition augmente avec la teneur en huile pour atteindre 70% à 2,76 g/L. L'huile agit comme un inhibiteur cathodique. L'augmentation de la température conduit à une augmentation de l'efficacité d'inhibition de l'huile. L'isotherme d'adsorption de ce produit sur l'acier a été déterminée et les énergies d'activation sont calculées à partir des pentes d'Arrhenius. Les valeurs des E_a obtenues en absence et en présence de l'huile sont respectivement 66,6 et 63.5kJ/mol. On remarque que l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur est légèrement inférieure à celle obtenue en absence d'inhibiteur [251].

Par ailleurs, Ammar et El Khorafi ont expliqué que l'augmentation du pouvoir inhibiteur de cette huile, traduit la chimisorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier. L'évolution du taux de recouvrement(Θ) en fonction de la concentration de l'huile a montré que l'adsorption s'effectue selon le modèle de l'isotherme de Frumkin. La littérature montre que l'adsorption des composés hétérocycliques se produit avec les cycles aromatiques essentiellement perpendiculaires à la surface du métal à faible concentration. Quand la concentration est élevée, les molécules sont réorientées parallèlement à cette surface [252, 253]. Les auteurs ont conclu que l'adsorption peut-être faite par la *Pulégone* Figure 21, composé principal de nature cétonique de l'huile essentielle de menthe pouliot. L'action inhibitrice de l'huile de menthe pouliot peut être également due à l'interaction intermoléculaire des autres molécules actives de l'huile et la surface métallique.

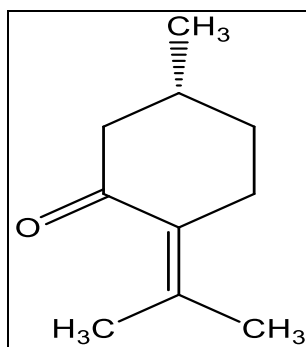


Figure 21 : Structure chimique de la Pulégone.

L'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* obtenue par hydrodistillation a été utilisée par E. El Ouariachi et al [254], pour lutter contre la corrosion de l'acier C₃₈ en milieu H₂SO₄ (0.5M). à l'aide des mesures de perte de poids et polarisation électrochimique. Les résultats obtenus indiquent que l'huile naturelle retarde la vitesse de corrosion de l'acier. L'efficacité d'inhibition augmente avec la teneur en huile pour atteindre 61% à 1 g/L à 298 K qui reste légèrement constante quand la température augmente. Les courbes de polarisation qui indiquent que RO agit comme un inhibiteur cathodique.

M. Boudalia et al [255], ont testé L'effet d'inhibition de la corrosion de l'huile organique des feuilles de *Lanvandula stoechas* [L] sur la l'alliage UB6 dans une solution H₃PO₄ (5,5 M), par la méthode de polarisation électrochimique et les méthodes EIS. Les expériences sont effectuées en variant la concentration de l'inhibiteur et température. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'huile organique pour atteindre une valeur maximale de 87,3% à 1,2 g / L. L'étude révèle que [L] agit comme un inhibiteur. L'efficacité d'inhibition de l'huile organique dépend de la température dans la gamme 293 - 353 K, Le processus d'adsorption à la surface de l'acier doux suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.

A.Bouyanzer et al ont étudié L'inhibition de la corrosion d'un acier en milieu HCl 1M par l'huile essentielle du cèdre est réalisée par des techniques électrochimiques et gravimétriques. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et atteint 72% à 9 mL/L. Les données de polarisation indiquent que l'inhibiteur testé est de type cathodique. L'adsorption de l'huile essentielle du cèdre sur la surface de l'acier dans HCl 1M suit l'isotherme d'adsorption de Temkin. L'étude de l'effet de la température (313 - 343 K) sur le comportement de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de 9 mL/L de l'inhibiteur montre que l'efficacité inhibitrice augmente avec la température dans cet intervalle de température [256].

B. Zerga et al teste l'huile de lavande comme inhibiteur de la corrosion pour l'acier doux en milieu acide HCl 1 M. L'effet inhibiteur a été étudié par des mesures de perte de

masse et le couplage des méthodes électrochimiques ; courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique. Les mesures stationnaires montrent que l'huile de lavande agit essentiellement sur la branche cathodique. L'huile essentielle réduit considérablement la densité de courant de corrosion. L'efficacité protectrice augmente avec la quantité additionnelle de l'huile pour atteindre ca. 90 % à 2 g L⁻¹. L'efficacité est maintenue élevée même à haute température. Le processus d'adsorption à la surface de l'acier doux suit le modèle de l'isotherme de Langmuir. [257].

L'huile essentielle extraite des parties aérienne de *Salvia Officinalis* a été étudiée par Y. El ouadi et al [258]. Obtenue par hydrodistillation, cette huile a été analysée par CG et CG-SM. L'huile a été prédominée par l' α -Thujone (22,2%). Cette huile essentielle a été testée comme inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans un milieu HCl 1M par des études de perte de masse, de la polarisation de Tafel et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats de cette étude montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et atteint 88.11% à 16 mL/L. Les données de polarisation indiquent que l'inhibiteur testé est de type mixte. L'étude de l'effet de la température (303 – 333 K) sur le comportement de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de 16 mL/L de l'inhibiteur montre que l'efficacité inhibitrice diminue avec la température dans cet intervalle de température.

F. Elhajjaji et al testé L'effet inhibiteur de l'huile essentielle du clou de girofle sur la corrosion d'un acier doux en milieu acide (HCl 1M), par la méthode gravimétrique et électrochimique. Les résultats obtenus montrent que cette huile essentielle a un effet excellent sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en solution acide chlorhydrique 1M ; l'efficacité inhibitrice donne 90 % à 0,8g/l. Les résultats abtenus de l'immersion du même produit en HCl 5M ont montré une diminution d'efficacité ; ceci revient à ce que le milieu devient plus agressif. [259].

Dris Ben Hmamou et al étudiée L'action inhibitrice de l'huile essentielle de verveine (OEV) sur la corrosion de l'acier doux dans des solutions de HCl 1 M) par des études de polarisation de Tafel et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) Les résultats de cette étude montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration. Les données de polarisation indiquent que l'inhibiteur testé est de type mixte, le type anodique prédominant. L'étude de l'effet de la température (298 – 328 K) sur le comportement de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de (OEV) montre que l'efficacité inhibitrice augmente avec la température dans cet intervalle de température. . L'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. [260].

Par ailleurs les travaux effectués par D. Ben Hmamou et al [261]., à l'aide des mesures de perte de poids, de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et méthode de polarisation de Tafel sur l'huile de camomille comme inhibiteur de la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique 1M ont montré que l'huile naturelle retarde la vitesse de corrosion de l'acier. L'efficacité d'inhibition augmente avec la teneur en huile pour atteindre 90% à 2g/L. L'effet de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier dans du H_2SO_4 0.5M a également été étudié dans la gamme 298 K et 328 K.

L'huile de camomille extraite des parties aérienne de la plante *Chamomilla recutita* A été collectée dans le supermarché alimentaire d'Agadir. Obtenue par hydrodistillation, cette huile a été analysée par CG. Ses composés majoritaires sont L'acide linoléique (54,8%), l'acide oléique (23,5%), l'acide palmitique (10,7%) et l'acide linoléique (6,2%).

L'huile essentielle extraite des parties aérienne de du *Pelargonium* a été étudiée par Y. El ouadi et al [262]. Obtenue par hydrodistillation, cette huile a été analysée par CG et CG-SM. L'huile a été prédominée par Citronellol (22,8%). L'effet de l'huile essentielle et de l'extrait de *Pelargonium* sur la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1 M (HCl) par des études de perte de masse, de la polarisation de Tafel et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats de cette étude montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et atteint 90% à 4mL/L. Les données de polarisation indiquent que l'inhibiteur testé est de type mixte. L'étude de l'effet de la température (313 – 343 K) sur le comportement de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de 4mL/L de l'inhibiteur montre que l'efficacité inhibitrice augmente avec la température dans cet intervalle de température. A partir des résultats des études de perte de poids à différentes températures, le mode d'adsorption est confirmé par une physisorption.

L'huile essentielle extraite des parties aérienne de *Salvia aucheri mesatlantica* été étudiée par M. Znini et al [263]. Obtenue par hydrodistillation, cette huile a été analysée par CG et CG-SM. Le composé majoritaire c'est le camphre (49%). Cette huile essentielle a été testée comme inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans un milieu H_2SO_4 0,5 M en utilisant des méthodes de perte de poids, les techniques électrochimiques. Les résultats obtenus ont montré La vitesse de corrosion D'acier est diminuée en présence d'huile naturelle et que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration de l'huile pour atteindre 86,12% à 2g/L. Les courbes de polarisation ont révélé que l'huile de *S. aucheri Mesatlantica* agit comme inhibiteur de type mixte avec une forte prédominance de caractère anodique. L'effet de température Sur le comportement à la corrosion de l'acier dans 0,5 M H_2SO_4 sans et avec l'inhibiteur à 2 g / L a été étudié dans la gamme de température de 303 à 343 K. L'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L. Bammou et al [264] teste L'huile essentielle d'*Artemisia* naturelle (OA) comme inhibiteur Pour le fer-blanc dans HCl 0,5 M. les mesures électrochimiques classiques ont été utilisées, dans gamme de température de 298 à 338 K. Les études électrochimiques révèlent que l'OA testés agit Comme un inhibiteur de type mixte. L'efficacité d'inhibition augmente avec la teneur en huile pour atteindre 81% à 0,5 g/L pour la température à 298 K L'augmentation de la température conduit à une augmentation de La dissolution du fer-blanc et devient de plus en plus importante lorsque la température augmente. L'adsorption de l'huile essentielle d'*Artemisia* sur la surface de l'acier dans HCl 0,5 M suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les techniques SEM fournissent la preuve de protection du métal par l'inhibiteur de l'OA.

L'huile essentielle extraite des parties aérienne de *Thymus pallidus* (plante endémique de Maroc) a été étudiée par M.C. Elbouchtaoui et al [265]. Obtenue par hydrodistillation, cette huile a été analysée par CG et CG-SM. L'étude montre que l'huile de *T. pallidus* était riche en monoterpènes Hydrocarbures, avec le borneol (36,6%) comme composant principal. Cette huile essentielle a été testée comme inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans un milieu HCl 1M par des études de perte de masse, de la polarisation de Tafel et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) à 298 K.

Les résultats de cette étude révèlent que les différentes concentrations de l'huile et inhibent la corrosion de l'acier doux. L'efficacité d'inhibition augmente avec la teneur en huile.

En outre l'huile retarde la vitesse de corrosion de l'acier. L'adsorption de cette huile se fait selon les isothermes d'adsorption de Langmuir. Les résultats de polarisation montrent que l'extrait est un inhibiteur de type mixte. Le maximum d'inhibition atteint 88,65% pour une concentration de 1,0 g / l à température ambiante.

Par ailleurs les travaux effectués par El Ouadi et al [266]. Sur l'Identification précise de L'huile essentielle de *Thymus Capitatus* a été étudié par chromatographie en phase gazeuse (CG) et CG-spectrométrie de masse (CG-SM). Ses composés majoritaires sont, p-Cymène (18,9%), carvacrol (13,4%), acétate de geranyle (12,2%), borneol (10,2%), camphène (3,9%), α -pinène (2,9%) et le trans caryophyllène (2,9%). *Thymus Capitatus* a été estimé sur la corrosion de l'acier doux en 1M dans l'acide chlorhydrique (HCl) par des études de perte de masse, de la polarisation de Tafel et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats des courbes de polarisation montrent que la densité du courant de corrosion diminue de $698 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ À $290 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ après addition de l'inhibiteur (huile essentielle de *Thymus Capitatus*), le transfert de charge La résistance augmente de 49 ohm.cm² à 101 ohm.cm² dans le spectre d'impédance électrochimique après Addition de

l'inhibiteur. Les données de polarisation indiquent que l'inhibiteur se comporte comme des inhibiteurs de type mixte.

L'efficacité d'inhibition de l'huile de *Thymus capitatus* augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibition pour atteindre 63% pour une concentration de 5 ml / L à 308 K. L'étude de l'effet de la température (313 – 343 K) sur le comportement de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de 5 mL/L de l'inhibiteur montre que l'efficacité inhibitrice reste constante dans cet intervalle de température.

L'effet de l'huile de l'*Artemisia* (2006) sur la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M a été étudié dans la gamme de température allant de 298 à 353 K [267]. Les résultats obtenus révèlent que l'huile réduit le taux de corrosion de façon assez significative. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration, ainsi pour 10 g/L le taux d'inhibition observé est de 95% à 298 K et de 99% à 353 K. L'efficacité d'inhibition augmente également avec la température et il a été constaté que l'adsorption de l'extrait de l'*Artemisia* à la surface de l'acier suit également l'adsorption de l'isotherme de Langmuir. Des résultats similaires ont été constatés sur l'huile d'*Artemisia* en milieu HCl [268] et H_3PO_4 [269] sur l'acier.

I.2- Inhibiteurs à base d'extraits

I.2.1- Effet des substances naturelles sur le comportement des métaux en milieux acides chlorhydrique et sulfurique

Plusieurs substances naturelles ont été jugées comme inhibitrices de la corrosion de l'acier et ses alliages. Les études menées par différents équipes de recherche dans différents milieux ont révélés que les substances naturelles pourraient être une bonne alternative pour l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique et sulfurique. L'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique par l'extrait de pépins de Karanj (*Pongamia pinnata*), les feuilles de Kalmegh (*Andrographis paniculata*), l'extrait de feuilles de *Xylopi ferruginea*, les extraits de feuilles d'*Occimum viridis*, les extraits de calice des fleurs d'*Hibiscus sabdariffa*, et les extraits de feuilles de l'*Ananas*, se sont avérés très efficaces pour empêcher la corrosion de l'acier doux dans des milieux acides [270 - 275].

Parmi ces travaux nous pouvons citer également ceux réalisés sur *Spirulina platensis*, dont le constituant majoritaire est la phycocyanobiline, figure 22, en milieu acide HCl 1M et H_2SO_4 1M, les résultats obtenus par la méthode de perte de poids, la méthode de polarisation potentiodynamique, les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique et l'analyse SEM ont montré que l'efficacité d'inhibition évolue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur à la fois dans HCl et dans H_2SO_4 . A partir des résultats des études de perte de

poids à différentes températures, le mode d'adsorption est confirmé par une physisorption, qui suit le modèle de l'isotherme de Temkin [276].

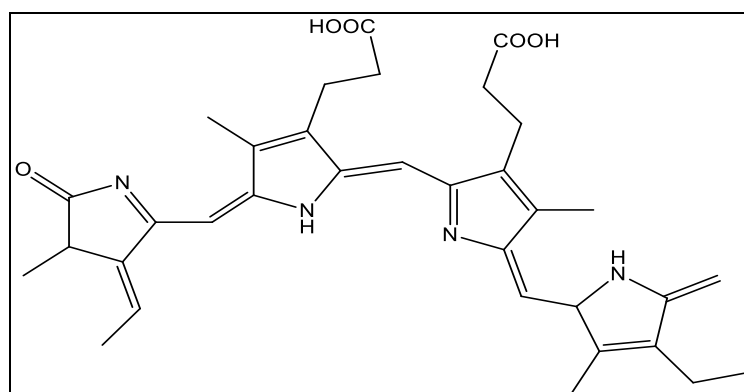


Figure 22 : Structure de la Phycocyanobiline

Matheswaran et Ramasamy ont testé la nature inhibitrice d'*Adhatoda vasica* sur la corrosion de l'acier doux dans les solutions acides : HCl 1N et H₂SO₄ 1N, par la méthode de perte de poids et les méthodes de polarisation. D'après les résultats obtenus, il a été constaté que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans les deux milieux acides. L'efficacité maximale d'inhibition de 77,7% pour 0,1% de l'extrait a été obtenue dans HCl 1N en un temps d'immersion d'une heure. L'extrait agit comme un bon inhibiteur dans HCl, H₂SO₄ et H₃PO₄. Il a été suggéré que la présence d'alcaloïdes se traduit par un excellent pouvoir inhibiteur de cet hétérocycle. Les études électrochimiques révèlent que l'action inhibitrice est de type mixte, elle était essentiellement basée sur la couverture de la surface du métal par les molécules inhibitrices, empêchant ainsi le contact entre le métal et l'acide. La vasicine représente le constituant principal de cet extrait, Figure 23. [277].

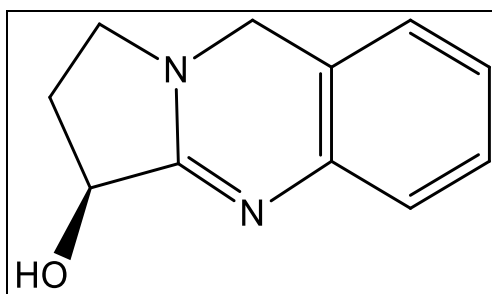


Figure. 23 : Structure Chimique de la Vasicine

L'action inhibitrice de l'extrait des feuilles et des graines de l'espèce *Phyllanthus amarus*, et de leur combinaison sur la corrosion de l'acier doux dans les solutions de HCl et de H₂SO₄ a été évaluée à l'aide de la perte de poids et les techniques gazométriques. Les résultats indiquent que ces extraits ont fonctionné comme un bon inhibiteur dans les deux environnements et l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration des extraits. L'étude de la température a révélée une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température. Un mécanisme d'adsorption chimique des constituants de

l'extrait, dont le composé principal est le Phyllanthin, Figure 24, sur la surface du métal est proposé pour expliquer le comportement de cet extrait, qui obéit au modèle de Temkin en milieu acide [278].

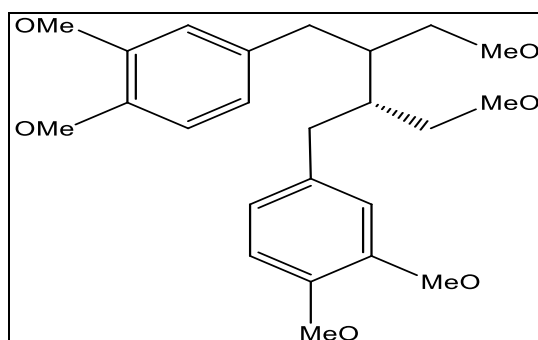


Figure 24 : Structure de la molécule de Phyllanthin.

Pandian, Bothi Raja et Mathur Gopalakrishnan Sethuraman ont testé l'extrait acide de *Solanum tuberosum* et les alcaloïdes extraits de *Rauvolfia serpentina* comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M et H₂SO₄ 1M, en utilisant la méthode de perte de poids, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les techniques SEM. Ces études révèlent que l'extrait de la plante agit comme un bon inhibiteur dans les deux milieux acides. L'effet inhibiteur peut être attribué à l'adsorption de ce dernier sur la surface métallique et obéit aux isothermes d'adsorption de Temkin. Le Procédé de polarisation de Tafel révèle que l'extrait se comporte comme un inhibiteur de type mixte. Les techniques SEM fournissent la preuve de protection du métal par l'inhibiteur vert. L'efficacité d'inhibition des inhibiteurs peut être due à l'adsorption des alcaloïdes et d'autres constituants chimiques présents dans les extraits de plantes. Les auteurs ont proposé le mode de mécanisme suivant, figure 25. [279 ,280] :

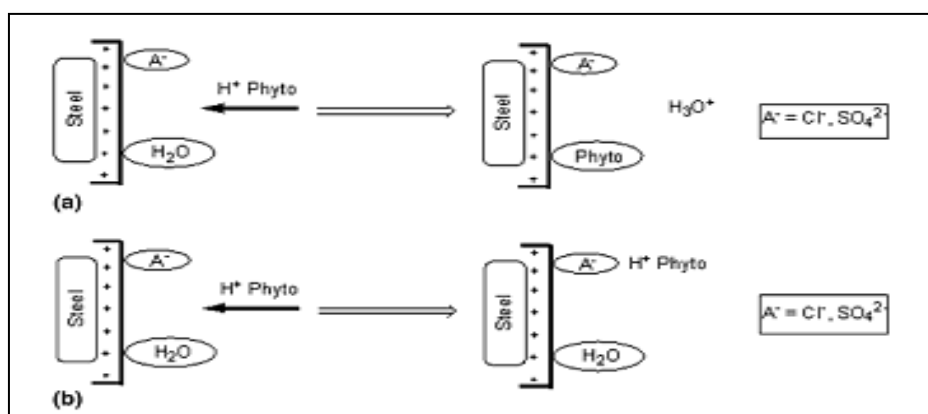


Figure 25 : Adsorption de l'inhibiteur vert sur la surface de l'acier dans des solutions Acides : (a) Compétitive et (b) Coopérative [281, 282].

L'extrait des feuilles de *Murraya koenigii*, dont le composé majoritaire est la *murrafoline* figure.26, a été évalué comme un inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans

l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique par Quraishi et al, en utilisant la perte de poids, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la polarisation linéaire et les techniques de polarisation potentiodynamiques. L'inhibition augmente avec la concentration de l'extrait des feuilles. Elle se traduit par l'adsorption des constituants de l'extrait sur la surface métallique ; l'adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir [283].

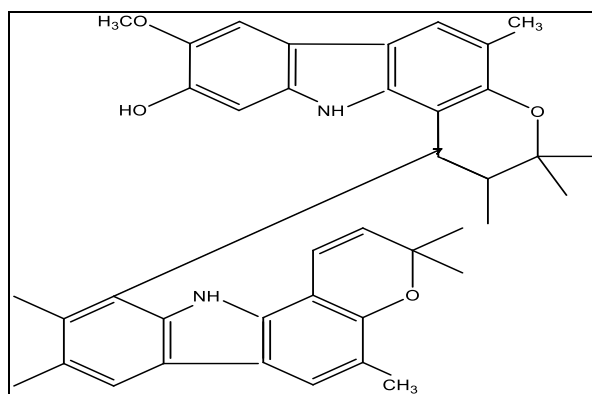


Figure 26 : Structure chimique de la *Murrafoline*

Une évaluation des performances inhibitrices des extraits d'*Ervatamia coronaria*, dont le composé majoritaire est l'Ervatamine, figure 27, sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M et les extraits d'étamines et des fleurs de *Cocos nucifera* en milieu HCl à température ambiante ont été réalisés par Rajalakshmi et al. La perte de poids et les mesures électrochimiques classiques ont été utilisées. Les études électrochimiques révèlent que les deux extraits testés agissent comme des inhibiteurs de type mixte. L'extrait des feuilles d'*Ervatamia coronaria* a permis d'atteindre un taux d'inhibition de 98% en milieu acide. Les extraits d'étamines des fleurs de *Cocos Nucifera* ont abouti à une efficacité de 97,3% dans le milieu HCl 1M [284 ,285].

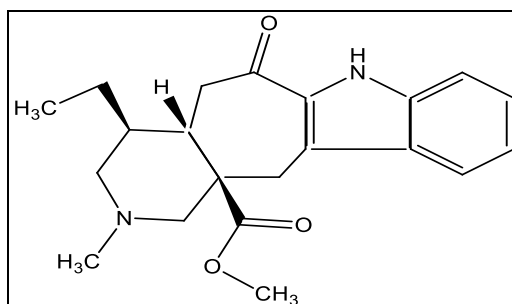


Figure 27 : Structure chimique de l'*Ervatamine*

Dans une étude similaire, Vijayalakshmi et al ont rapporté l'effet inhibiteur de l'extrait des pétioles de *Cocos nucifera*, l'extrait de la coquille de Palmier Rônier (*Borassus flabellifer*.Linn) et l'extrait de la coquille de noix de coco (*Cocos nucifera*) sur la corrosion de l'acier doux en milieu H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M en utilisant la perte de masse, la polarisation et les techniques d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus indiquent que ces

extraits se comportent comme de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 0,5 M et HCl 1M. Leur adsorption sur la surface de l'acier doux est spontanée, endothermique et cohérente avec l'hypothèse de l'isotherme de Langmuir. Les mesures électrochimiques montrent que ces extraits se comportent comme des inhibiteurs de type mixte. L'efficacité d'inhibition maximale de palmier rônier dans H_2SO_4 0,5M et HCl 1M a atteint respectivement 97,65% et 98,11% pour une période d'immersion de 24 h à une concentration de 3% de l'inhibiteur [286-288].

L'effet inhibiteur de l'extrait éthanolique d'un mélange de feuilles, de fruits et de rameaux de *Muntingia calabura* sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M et H_2SO_4 1M, a été étudié en utilisant la méthode de perte de poids à température ambiante. Les résultats montrent que l'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente avec la concentration de l'extrait, dans les deux milieux acides, mais avec des valeurs légèrement plus élevées dans le cas de H_2SO_4 1N. L'adsorption de cet extrait riche en Flavones, figure 28, dans les deux acides sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'isotherme de Frumkin est préférable dans le cas de H_2SO_4 . L'addition des ions halogénures améliore l'efficacité d'inhibition due à l'effet de synergie [289].

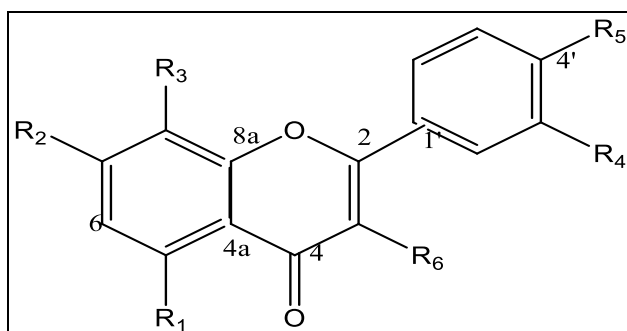


Figure 28: structure chimique des Flavones

I.2.2- Effet de l'addition des substances naturelles sur la corrosion du fer et de ses alliages en milieu acide chlorhydrique

Khamis et al ont démontré l'utilisation des plantes comme nouveaux inhibiteurs verts agissant sur la corrosion des systèmes de refroidissement à circulations ouverts. Cette étude menée par Khamis et al a démontré que le thym, la coriandre, l'hibiscus, l'anis, le cumin noir et le cresson sont de bons inhibiteurs de la corrosion dans les milieux choisis [290].

Les essais réalisés par Von Fraunhofer et al sur l'extrait du tabac comme inhibiteur de la corrosion ont donné de bons résultats [291]. Popoola et Fayomi ont rapporté l'efficacité d'inhibition de la corrosion de *Nicotiana tobacum* (feuilles de tabac) sur l'acier doux dans HCl 2M, en utilisant la perte de poids et les méthodes gazométriques [292].

L'extrait des graines d'Acacia sénégal atténue la corrosion de l'acier doux dans une solution d'HCl 5N. Il a été rapporté que l'extrait alcoolique d'Acacia Sénégal a agi comme un bon inhibiteur de la corrosion dans une solution d'acide chlorhydrique et que l'adsorption de l'extrait donne une bonne protection contre la corrosion de l'acier doux [293].

S. Chihi et al ont testé la nature inhibitrice d'Euphorbia guyoniana sur la corrosion de l'acier X52 dans une solution d'H₂SO₄ 15%, par la perte de poids et les méthodes de polarisation. D'après les résultats obtenus, il a été constaté que le taux de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans le milieu acide. L'efficacité maximale d'inhibition atteint 85% pour une concentration de 1200 ppm. L'extrait agit comme un bon inhibiteur dans H₂SO₄. L'inhibition s'avère plus importante lorsque la concentration de l'extrait augmente. Les résultats ont révélé que l'inhibiteur objet de cette étude est un inhibiteur de type mixte [294]

Eddy et Ebenso ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par extrait éthanolique de l'écorce de bananier (Musa sapientum) dans H₂SO₄, en utilisant des méthodes gazométriques et thermométriques. Les résultats de cette étude révèlent que les différentes concentrations de l'extrait inhibent la corrosion de l'acier doux. L'efficacité d'inhibition de l'extrait varie en fonction de la concentration, la température, le temps d'immersion et le pH. Les valeurs calculées de l'énergie d'activation de la réaction de corrosion de l'acier doux en présence de l'inhibiteur sont supérieures à la valeur obtenue pour le blanc. Les paramètres thermodynamique révèlent que l'adsorption de l'extrait sur la surface de l'acier doux est spontanée et suit le modèle des isothermes de Langmuir et Frumkin. Une adsorption physique a également été proposé pour l'adsorption de l'inhibiteur [295].

Les essais Les travaux effectués sur l'extrait aqueux des racines du zallouh (Ferula harmonis) contre la corrosion de l'acier au carbone, dans une solution d'HCl, par les techniques de polarisation potentiostatiques et la voltamétrie cyclique ont montré que l'addition de l'extrait réduit le taux de corrosion de l'acier. L'efficacité d'inhibition maximale (93%) est obtenue à 900 ppm, mais diminue si on passe d'une température de 25°C à 70°C. Les techniques analytiques et de séparation ont montré que le ferutanol benzoate, figure 29, présente le composant principal de l'extrait des racines de zallouh. L'action inhibitrice a pu être attribuée à l'adsorption de ce composé sur la surface de l'acier [296].

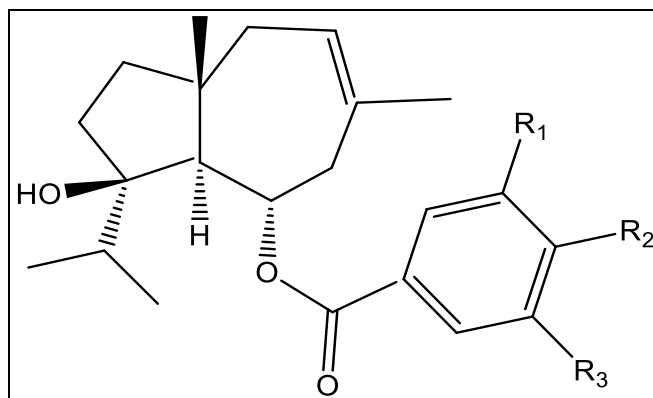


Figure 29 : Structure chimique de Ferutinol benzoate

I.2.3- Influence de l'addition des composés naturels sur la tenue à la corrosion du fer et de ses alliages en milieu acide sulfurique.

N.O. Eddy a examiné l'effet de l'extrait éthanolique de l'écorce des fruits de bananier (*Musa acuminata*), sur la corrosion de l'acier doux, à l'aide des techniques de dégagement d'hydrogène et les techniques thermométriques. Les résultats de l'étude ont révélé que les différentes concentrations de l'extrait agissent sur la corrosion de l'acier doux. Le taux d'inhibition varie avec la concentration, la température et la durée d'immersion. Les valeurs de l'énergie d'activation et les paramètres thermodynamiques ont révélé que l'adsorption de l'extrait est physique et spontanée et qu'elle s'effectue selon les modèles de Langmuir et de Frumkin [297].

L'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 1M par les extraits de la tige et des feuilles de *Sida acuta* a été étudiée en utilisant des techniques spectroscopiques (AAS, FTIR et UV-V) et chimiques (perte de poids et dégagement d'hydrogène), dans une gamme de température allant de 30 à 60°C. Il a été constaté que ces extraits inhibent la corrosion de l'acier doux. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration des extraits mais elle diminue avec l'augmentation de la température. Selon les auteurs, l'adsorption des extraits obéit aux isothermes d'adsorption de Freundlich [298].

L'effet inhibiteur des extraits de *Parthenium hysterophorus* sur la corrosion de l'acier doux dans l'acide sulfurique 1N a été étudié à différentes concentrations de l'inhibiteur par des études de perte de masse, de la polarisation de Tafel et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) entre 308 et 338K. Le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur par rapport au blanc. L'adsorption de cet extrait se fait selon les isothermes d'adsorption de Temkin et de Langmuir. Les résultats de polarisation montrent que l'extrait est un inhibiteur de type mixte. Le maximum d'inhibition atteint 95,12 % à température ambiante [299].

L'Extrait alcoolique des feuilles de *Phyllanthus amarus* a été étudié pour son effet inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en milieu H_2SO_4 en utilisant la gravimétrie, les méthodes thermométriques et gazométriques. Les résultats indiquent que l'extrait des feuilles de *Phyllanthus Amarus* agit comme un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 . Un Examen thermodynamique indique que l'adsorption de l'extrait est exothermique et spontanée. En outre, la caractéristique d'adsorption de l'inhibiteur est cohérente avec les hypothèses des isothermes d'adsorption de Langmuir. Les résultats de l'étude ont montré que l'adsorption se fait selon un mécanisme de physisorption [300].

L'extrait des feuilles de *Bauhinia purpurea* a été étudié comme un inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 1N à l'aide de la technique de perte de poids conventionnel, de la polarisation électrochimique, de la spectroscopie d'impédance électrochimique et de la technique SEM. Les résultats de perte de poids ont montré que l'extrait de feuilles de *Bauhinia Purpurea* a agi comme un excellent inhibiteur de corrosion. Les données de la polarisation électrochimique ont révélé que l'inhibition est aussi bien cathodique qu'anodique [301].

Les Propriétés inhibitrices et l'adsorption de l'extrait éthanolique de *Colocasia esculenta* pour la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 ont été étudiées à l'aide de la perte de poids, l'évolution d'hydrogène et les méthodes IR. Les résultats obtenus indiquent que l'extrait éthanolique de *C. esculenta* est un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 et que son action inhibitrice est attribuée à ses constituants phytochimiques. Les valeurs calculées de l'énergie d'activation et de l'efficacité d'inhibition entre 303 et 333 K ont révélé que le mécanisme d'adsorption de l'extrait éthanolique de *C. esculenta* sur la surface de l'acier doux est de nature physique. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux est spontanée, endothermique et suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir [302].

L'action inhibitrice des extraits éthanoliques obtenus à partir des feuilles, de l'écorce et des racines de *Nauclea latifolia* sur la corrosion de l'acier doux dans une solution de H_2SO_4 a été étudiée entre 30 et 60°C. Cette étude a montré que les extraits sont de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans une solution de H_2SO_4 . L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration des extraits, mais diminue avec l'élévation de la température. L'adsorption physique des constituants phytochimiques sur la surface du métal est proposée. Les caractéristiques d'adsorption de l'inhibiteur obéissent au modèle thermodynamique-cinétique d'El-Awady et al [303 ,304].

Les caractéristiques inhibitrices et l'adsorption de l'extrait éthanolique de *Gnetum africana* pour la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 ont été étudié par différentes techniques. L'Extrait alcoolique de *Gnetum africana* est un bon inhibiteur de la corrosion de

l'acier doux dans H_2SO_4 . Les propriétés inhibitrices de l'extrait ont été attribuées à sa teneur en alcaloïdes, saponines, tanins, terpènes, anthraquinones et glycosides cardiaques. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux est exothermique, spontanée et compatible avec le mécanisme d'adsorption physique. Les résultats de ce travail montrent que l'adsorption de l'inhibiteur est facilitée par des combinaisons synergiques avec des halogénures surtout KCl qui améliore efficacement le pouvoir inhibiteur [305].

Okafor et al. ont étudié l'effet inhibiteur des extraits éthanoliques de *Garcinia kola* sur la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 en utilisant la technique de dégagement d'hydrogène entre 30 et 60°C. Les résultats obtenus indiquent que l'extrait inhibe la corrosion de l'acier doux en milieu acide, et que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration de l'extrait et diminue avec une augmentation de la température. L'efficacité d'inhibition augmente par addition de l'iodure de potassium (KI). Les données expérimentales obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir ainsi qu'au modèle thermodynamique-cinétique d'El-Awady et al [306].

L'effet inhibiteur de l'extrait des fruits du poivre noir (*Piper nigrum*) sur la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 a été évalué en utilisant des méthodes de perte de poids, les techniques électrochimiques et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les Résultats de l'étude de perte de poids révèlent que l'extrait du poivre noir agit comme un bon inhibiteur même à des températures élevées. L'adsorption suit l'isotherme de Temkin. Le Procédé de polarisation de Tafel révèle le rôle mixte de l'inhibiteur issu de l'extrait du poivre noir. L'Analyse des données d'impédance a été réalisée avec un circuit équivalent à l'élément d'angle de phase constante pour le calcul de la valeur de la capacité de double couche. Les études SEM confirment la protection du métal par l'inhibiteur vert [307].

La Berbérine, Figure 30, est un alcaloïde extrait de l'espèce *Coptis chinensis* a été testé pour son efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 1M, en utilisant la perte de poids, les techniques électrochimiques et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats de perte de poids ont montré que la Berbérine est un excellent inhibiteur de la corrosion de l'acier doux immergé dans H_2SO_4 1M. Les Courbes potentiodynamiques suggèrent que la Berbérine agit sur les deux processus cathodiques et anodiques pour des concentrations supérieures à $1.0 \times 10^{-4} M$, et principalement la réaction cathodique a été supprimée pour des concentrations plus faibles. Un bon ajustement des isothermes de Flory-Huggins a été obtenu entre le degré de couverture de surface et la concentration de l'inhibiteur [308].

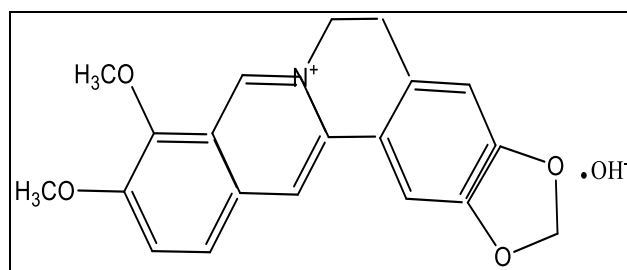


Figure 30 : Structure chimique de la berbérine

Okafor et Ebenso ont évalué l'effet des extraits de différents organes de *Carica papaya* (feuilles, graines, bois et écorce) comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 entre 30 et 60°C. La méthode Gravimétrique et les techniques gazométriques ont été utilisés pour caractériser le mécanisme d'inhibition. Les extraits sont de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 . L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration des extraits, mais diminue avec la température. L'adsorption physique des constituants phytochimiques de la plante sur la surface du métal est proposée comme mécanisme d'inhibition. Les données expérimentales montrent que l'adsorption obéit aux isothermes de Langmuir et Temkin [309].

L'utilisation de l'extrait éthanolique d'*Ocimum gratissimum* comme inhibiteur vert pour la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 a été évaluée par Eddy et al. Ces auteurs ont constaté que le taux d'inhibition diminue avec le temps et avec la température, mais augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. L'adsorption est exothermique, spontanée et mieux décrite par l'isotherme d'adsorption de Langmuir [310].

Umoren et al ont testé l'efficacité de la gomme arabique, exsudat tiré de *Raphia hookeri*, pour ses propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 en utilisant la perte de poids et les techniques d'évolution de l'hydrogène entre 30 et 60°C. Les résultats obtenus ont révélé Que(RH) se comporte comme inhibiteur de la corrosion pour l'acier doux en milieu acide sulfurique. Les taux de corrosion pour toutes les concentrations étudiées augmentent avec la température. On a observé que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration de l'extrait, mais diminue avec l'augmentation de la température. Ceci est compatible avec un mécanisme d'adsorption physique. L'adsorption de la gomme arabique sur la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir [311].

Aisha Turkustani et Sanaa T. Arabe ont évalué l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 1M, contenant de l'alcool éthylique à 10%, en utilisant l'extrait de *Zizyphus spina-Christi*. Les résultats électrochimiques de polarisation ont montré que les extraits se comportent comme des inhibiteurs mixtes. Ils ralentissent la réaction à la fois cathodique et anodique. Les résultats expérimentaux des études chimiques et électrochimiques montrent que l'adsorption suit le model de l'isotherme de Langmuir [312].

L'effet inhibiteur de l'Acide caféique, molécule biologique naturelle, Figure 31, sur la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 0,1M a été étudiée par la perte de poids, la polarisation potentiodynamique, l'impédance électrochimique et la spectroscopie Raman. Les différentes techniques ont confirmé l'adsorption de l'acide Caféique sur la surface de l'acier doux. L'acide Caféique agit en diminuant la zone de réaction cathodique et modifie la disposition de l'énergie d'activation de la réaction anodique [313].

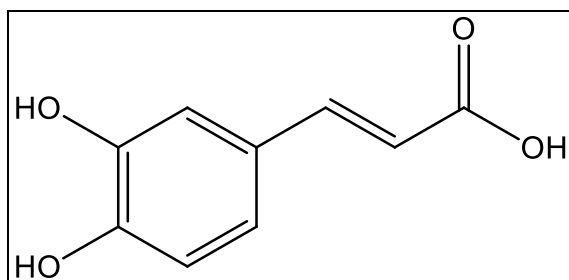


Figure 31 : Structure chimique de l'acide caféique.

CHAPITRE V

INHIBITION DE LA CORROSION EN MILEU ACIDE ET METHODES D'EVALUATION DU POUVOIR INHIBITEUR

I- La corrosion

I.1- Définition

La corrosion est une destruction non voulue des métaux sous l'action d'un seul ou plusieurs milieux corrosifs. Après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate ..., plus stable par rapport au milieu considéré et suite à la détérioration de leurs propriétés physicochimiques.

Au point de vue économique la corrosion est d'une importance primordiale. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [314]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les matériaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte des interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement [315].

Puisque les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif (liquide ou gazeux), donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif (liquide ou gazeux) ; le processus de la corrosion entraîne une destruction des matériaux métalliques. Ce phénomène a pris de nos jours une importance considérable, étant donné l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne.

Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électrochimique,...), ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue d'une réalisation technique [316-318].

La plupart des phénomènes de corrosion étudiés impliquent la « corrosion humide » où un métal est mis en contact avec une phase aqueuse dans laquelle sont dissoutes diverses espèces [319].

I.2- Types de corrosion

La corrosion des aciers peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois principaux types de corrosion : La corrosion chimique, la corrosion électrochimique et La corrosion biologique.

La corrosion chimique est un mécanisme qui se produit en phase gazeux ou entre un métal et un oxydant, à haute température, dans un milieu agressif non conducteur de courant électrique.

Cette corrosion se produit entre un métal et un gaz qui peut être de l'oxygène, de dioxyde ou du monoxyde de carbone ou du chlore. La corrosion sèche peut être le résultat d'attaque d'un métal par un liquide ou sel fondu ou par un liquide organique [320].

Alors que la corrosion biologique est une forme de corrosion électrochimique en présence de bactéries et/ou de microorganismes, leur présence facilite la production des composés organiques. Par ailleurs certaines bactéries peuvent, en présence des composés organiques, synthétiser de l'acide sulfurique.

Contrairement à la corrosion chimique, la corrosion électrochimique fait intervenir le passage d'un courant électrique. Le métal est en contact d'une solution électrolytique résultant une réaction anodique et une réaction cathodique.

A l'anode (réaction anodique) : il y a dissolution de métal dans la solution avec libération d'électrons :



La réaction cathodique est une réaction de réduction de l'oxydant dissous dans la solution :



En milieu acide la réaction cathodique est une réaction des ions hydrogènes



L'oxygène dissous dans l'électrolyte se réduit également :



I.3- Formes de corrosion

La corrosion peut affecter le métal de nombreuses et différentes manières, qui dépend de la nature et des conditions environnementales spécifiques existantes. Elle peut se manifester sous différentes formes qui peuvent être identifiées par examen visuel ou métallographique. Ces formes que l'on rencontre ont souvent un nom évoquant les manières dont lesquelles elles se présentent. On distingue différents types de corrosion : la corrosion généralisée et la corrosion localisée :

La corrosion généralisée ou uniforme est un phénomène qui entraîne une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface du matériau. Elle se manifeste avec la même vitesse en tous points du matériau. Elle résulte de l'existence de deux réactions

électrochimiques (réactions anodique et réaction cathodique) uniformément réparties sur la surface du matériau. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

Par contre la corrosion localisée une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques, figure.32. En pratique, elle pose souvent plus de problèmes que la corrosion uniforme [321].

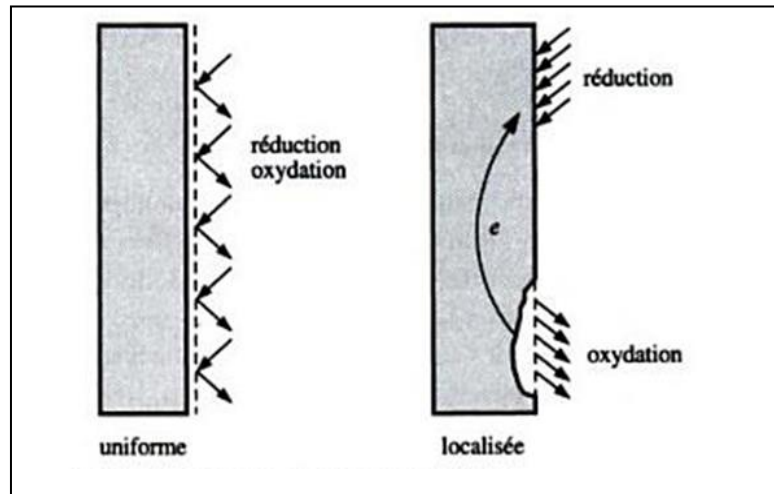


Figure 32 : Corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal

Deux types de corrosion localisée peuvent être envisagées : macroscopique (corrosion galvanique, corrosion par érosion, corrosion par grevasse, corrosion par piqûres) et microscopique (corrosion sélective, corrosion sous contrainte, corrosion intergranulaire, fragilisation par l'hydrogène).

I.4- Origine de la corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau dépend d'une multitude de facteurs :

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de son environnement.
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, ...).
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements).

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu, d'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique. La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous un multiple aspects, parfois inattendus.

I.5- Facteurs influençant le taux de la corrosion et moyens de lutte contre la 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.

Les moyens de lutte contre la corrosion sont de deux types : soit d'utiliser des alliages spéciaux plus résistants ; il s'agit de remplacer les aciers au carbone par des aciers alliés, principalement des aciers inoxydables à base de chrome et de nickel. Ces aciers sont notablement plus chers, leur mise en œuvre est souvent délicate et leurs caractéristiques mécaniques peuvent être différentes de celles des aciers au carbone ; soit de conserver les aciers au carbone ou les aciers faiblement alliés et les protéger, par des revêtements anticorrosion ou bien par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion au sein du milieu [322].

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 [323].

II- Inhibiteurs de la corrosion

II.1- Définitions et conditions d'utilisation

II.1.1- Définitions

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [324]. »

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la NACE "National Association of Corrosion Engineers (Association Nationale des Ingénieurs de la Corrosion)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [325].

Un inhibiteur de corrosion est donc un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (en général milieu liquide, plus rarement milieu gazeux), et qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière isolante (locale ou complète) vis-à-vis du milieu agressif. Il s'agit d'un

moyen original de lutte contre la corrosion : on ne traite pas directement le métal (revêtements, protection cathodique...), mais on intervient par l'intermédiaire du milieu.

Partant de ces définitions, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [326] :

- abaisser la vitesse de corrosion du métal, sans affecter les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier, en particulier la résistance mécanique.
- Être stable en présence d'autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, de certains bioacides.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être efficace dans les conditions d'utilisation.
- peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité, éco-compatibilité et biodégradabilité.
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

N.B : Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement. Il s'agit des molécules naturelles extraites de plantes.

II.1.2- Conditions d'utilisation

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

- Protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation des matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose.
- 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 a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [327]:

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

II.2- Mode d'action des inhibiteurs

Concernant le mode d'action des inhibiteurs, deux mécanismes principaux expliquent, suivant la nature de l'inhibiteur, son efficacité protectrice :

- Mécanisme d'adsorption.
- Mécanisme de formation d'une couche tridimensionnelle.

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme sur le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution. Dans le mécanisme de formation d'une couche tridimensionnelle, l'inhibiteur contribue :

- A stabiliser la couche naturelle d'oxyde se trouvant à la surface du métal (inhibiteur passivant)
- A former un film protecteur d'un composé insoluble (inhibiteur anodiques, cathodiques ou mixtes).

N.B : Chaque cas est particulier, il implique un métal, un milieu corrosif ou une molécule donnée. 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).

L'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal conduit au blocage de sites réactionnels, ce qui empêche soit les réactions anodiques, soit les réactions cathodiques (ou les deux) et de ce fait il en résulte une diminution du courant de corrosion. Si l'inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les sites anodiques de dissolution du métal où la réaction se déroule, il s'agit d'un inhibiteur anodique, Figure 33 :

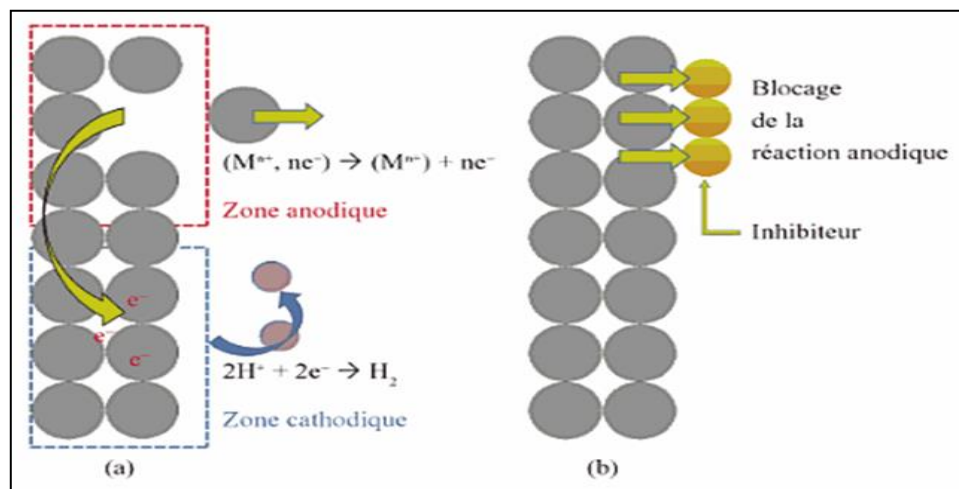
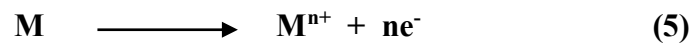


Figure 33 : Représentation en milieu acide du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur et (b) avec inhibiteur.

II.3- Les grandes classes d'inhibiteurs

Plusieurs substances présentent une action inhibitrice. Ces substances sont appelées «inhibiteurs». Il existe différentes façons de les classer, selon leurs compositions chimiques, leur nature du processus électrochimique ou encore leurs mécanismes d'interface et principes d'action:

- ✓ Selon leurs compositions chimiques on distingue 2 types d'inhibiteurs:
 - Inhibiteurs organiques
 - Inhibiteurs minéraux (inorganiques)
- ✓ Selon la nature du processus électrochimique :
 - Inhibiteurs anodiques
 - Inhibiteurs cathodiques
 - Inhibiteurs mixtes
- ✓ Selon Le mécanisme d'interface et principes d'action :
 - Adsorption

- et/ou formation d'un film inhibiteur à la surface du métal.

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [328-331].

II.3.1- Les inhibiteurs organiques

Ils sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/ou alcalin. Ils comportent une partie hydrophobe, non polaire, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées saturées ou insaturées et une partie hydrophile, polaire, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que : Le radical amine ($-NH_2$), le radical mercapto ($-SH$), le radical hydroxyle ($-OH$) et le radical carboxyle ($-COOH$). Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent de l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. Ces groupes fonctionnels usuels, permettant la fixation des inhibiteurs sur le matériau. La partie hydrophile s'adsorbe à la surface, alors que sa partie hydrophobe, permet de réaliser une couche imperméable à l'approche des molécules corrosives, comme décrit sur la figure 34 suivante :

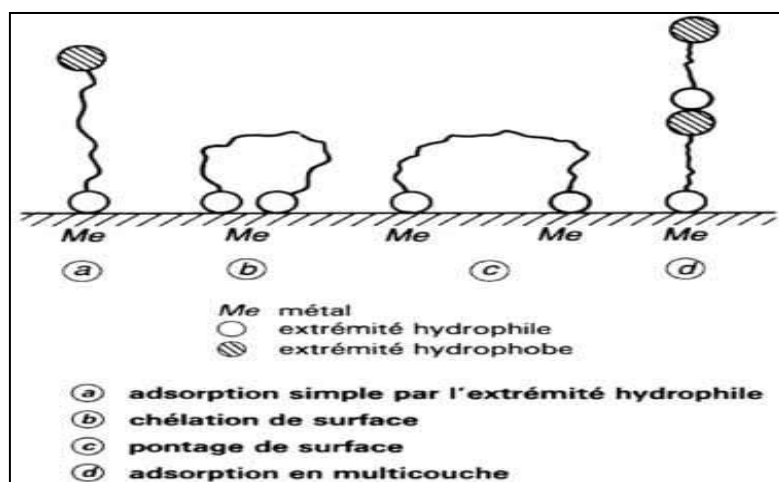


Figure 34 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique

La formation du film résulte de l'adsorption de la partie hydrophile de l'inhibiteur sur l'interface métal à protéger/agent corrosif. Les paramètres qui conditionnent l'efficacité de la matrice molécule inhibitrice sont, d'une part la force de la liaison établie entre la matrice molécule et la surface et d'autre part, le recouvrement de l'interface métal/agent corrosif par l'inhibiteur. On distingue plusieurs modes d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique en fonction des propriétés physicochimiques des principes actifs. Il y a essentiellement deux types d'interactions possibles entre l'espèce adsorbée et la surface métallique : la chimisorption et la physisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit et le type d'électrolyte.

Les complexes de surface se forment à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs (atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène...) s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage). Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques.

Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation). Une liaison hydrogène peut contribuer à l'adsorption d'une molécule de l'inhibiteur sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Ce mécanisme est donc envisager en milieu faiblement acide [332].

II.3.2- Les inhibiteurs minéraux

Ils sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_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'hydroxyde OH^- . 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 [326, 329,330].

II.4- Phénomènes 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 à deux types d'adsorption :

II.4.1- La physisorption

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide. Il peut s'agir :

- d'interaction ou de répulsion entre espèces chargées.
- d'interaction entre dipôles.
- d'interaction de type Van Der Waals.
- des liaisons hydrogène.

N.B : La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

II.4.2- La chimisorption

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent être accumulées que sur une monocouche (épaisseur formée d'une seule couche de molécules).

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies d'activation fortes, mises en jeu dans la physisorption rejoignent celles faibles qui interviennent dans la chimisorption.

II.4.3- Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles.

Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour la décrire. Depuis de nombreuses années, plusieurs équipes de recherche ont souvent souhaité modéliser l'adsorption. Dans ce contexte, l'adsorption définit des réactions de surface permettant l'accumulation de la matière inhibitrice à l'interface solide-liquide.

Au cours de cette étude, l'isotherme de Langmuir, a été testée afin de décrire l'isotherme d'adsorption convenable.

Le modèle de l'isotherme de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, lorsqu'on néglige les interactions entre les particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante.

La vitesse d'adsorption (v_{ads}) 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 ($0 < \theta < 1$). la vitesse d'adsorption est représentée par l'équation :

$$V_{ads} = K_{ads}(1-\theta)C_{inh} \quad (6)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées et elle est représentée par l'équation :

$$V_{des} = K_{des}.\theta \quad (7)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$K_{ads}(1-\theta)C_{inh} = K_{des}.\theta \quad (8)$$

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

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}}C_{inh} = bC_{inh} \quad (9)$$

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

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+bC_{inh}} \quad (10)$$

b : désigne le coefficient d'adsorption. Un réarrangement de la formule ci-dessus conduit à l'équation suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{b} + C_{inh} \quad (11)$$

Le tracé de la courbe (C_{inh}/θ en fonction de C_{inh}), donne une droite indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du matériau métallique obéit à l'isotherme de Langmuir.

D'autres isothermes peuvent être utilisées pour décrire le processus d'adsorption, tels que l'isotherme de Temkin et l'isotherme de Frumkin.

Dans le modèle de Temkin, 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 existe des forces d'attraction ou de répulsion entre espèces adsorbées à la surface du métal. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (12)$$

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

Le modèle de Frumkin peut être considéré comme le cas général de l'isotherme de Langmuir quand $f = 0$ et de Temkin si $f > 0$. L'isotherme de Frumkin est exprimée par la relation :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \exp(f\theta \times kC) \quad (13)$$

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 libre d'adsorption en fonction de θ .

En général il est très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

III- Techniques d'études et conditions expérimentales

III.1- Etude gravimétrique

Les mesures de perte de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans un milieu électrolytique, cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter d'appareillage. Bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et l'efficacité de l'inhibiteur, son utilisation reste limitée à cause de sa reproductibilité qui n'est pas toujours appréciable.

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de masse (Δm en mg) subie par un échantillon de surface (S en cm^2), pendant un temps d'immersion (t en heures) dans une solution corrosive à température constante (T en K). Les essais de perte de masse ont été réalisés dans des flacons en verre d'une contenance de 30 ml. Un bain Marie, Figure 35, a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée.



Figure 35 : Bain Marie

Les échantillons sont immergés dans une solution d'acide chlorhydrique 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de l'huile essentielle, cette méthode permet d'évaluer la vitesse de corrosion.

Lorsqu'une plaque de surface (S) de masse initiale (m_i) est immergée dans une solution corrosive à une température donnée (T), pendant un temps d'immersion (t), la masse finale (m_f) de celle-ci diminue à cause de la dissolution du métal. Ainsi la vitesse de la corrosion (C_R) peut être calculée par la relation suivante :

$$C_{Rinh} = \frac{W_b - W_a}{At} \quad (14)$$

Où ΔW : perte de masse exprimée en mg, t : temps d'immersion en heure, A : surface de l'échantillon en cm^2 et C_R : vitesse de la corrosion ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$). L'efficacité inhibitrice ($\eta\%$) est donnée par la relation suivante :

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{C_{Rinh}}{C_{R0}}\right) \times 100 \quad (15)$$

Où C_{R0} : la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur et C_{Rinh} : la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur (C_{Rinh} est exprimée en $\text{mg.Cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

III.2- Etude électrochimiques

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

III.2.1- Méthodes stationnaires

a. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par le potentiel spontané, le potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel en circuit ouvert (OCP: Open Circuit Potential) est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu est la seule mesure qui n'entraîne

absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence.

Avant chaque expérience de Tafel, l'électrode d'acier au carbone a été pré-polarisée à 800 mV SCE pendant 10 minutes. L'électrode de travail va se corroder librement et son potentiel de repos (OCP) a été enregistré en fonction du temps, jusqu'à 1h, le temps nécessaire pour atteindre une valeur du potentiel quasi-stationnaire en circuit ouvert. Cet état d'équilibre d'OCP correspond au potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'électrode de travail.

Le suivi du potentiel en circuit ouvert apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation.....). Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps. Dans notre cas, à 25 °C, 1 heure est nécessaire pour atteindre cet équilibre. Le potentiel d'équilibre ou potentiel de corrosion (E_{corr}) ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

b. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution représentent la caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rendent compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de la matière, adsorption des espèces sur l'électrode....), à l'interface électrochimique. Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation, figure 36, est constitué d'un montage classique, à trois électrodes reliées à un potentiostat d'un ordinateur et d'un logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage. Ainsi, pour déterminer les courbes de polarisation, on applique différents potentiels à l'électrode de travail grâce à la contre-électrode par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément (Augmentation d'une variable de manière arbitraire). On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps, dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: le courant de corrosion (I_{corr}), les pentes de Tafel et la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

Pour les mesures potentiodynamiques de Tafel ont été numérisées de la zone cathodique à la zone anodique, $E = E_{corr} \pm 200 \text{ mV}$, avec une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$. Les données de Tafel ont été analysées et ajustées en utilisant le logiciel de la polarisation corrView 2.80 (Scribner Associates, Inc.).

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).

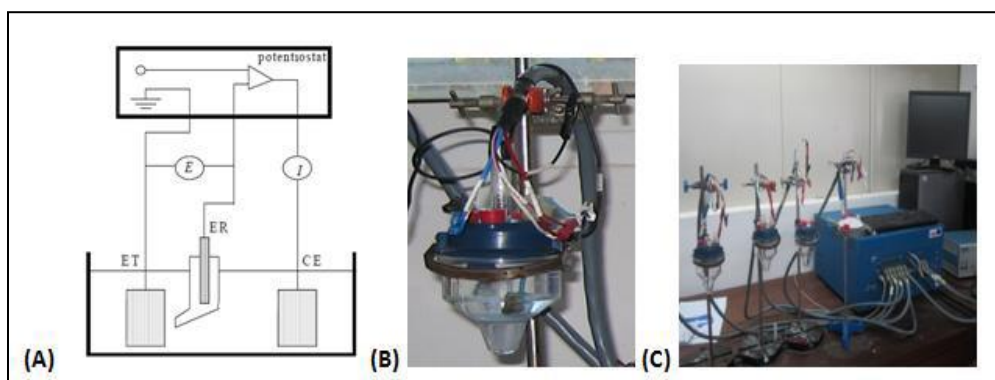


Figure 36 : Le dispositif utilisé

(A) : schéma de principe d'un montage à 3 électrodes, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode.

(B) : détail de la cellule électrochimique du laboratoire.

(C) : vue d'ensemble incluant le potentiostat et l'ordinateur.

c. Méthode de Tafel

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Vollmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode η ($\eta = E - E_{corr}$) est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Vollmer :

$$I + I_a + I_c = I_{corr} \left(\exp\left(\frac{2,303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2,303}{b_c} \eta\right) \right) \quad (16)$$

Où I_a et I_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, I_{corr} le courant de corrosion, b_a et b_c sont les pentes de Tafel des réactions anodiques et cathodiques telles que :

$$b_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha nF} \quad (17) \quad \text{et}$$

$$b_c = \frac{2,303 \times RT}{(1 - \alpha)nF} \quad (18)$$

F étant la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés et α le coefficient de transfert de charge.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodiques et cathodiques de la relation de Butler-Vollmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. Ceci est illustré par la figure.38, qui représente la courbe de polarisation globale, résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).

Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Vollmer, une relation entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de la loi de Tafé

$$\text{Pour la branche anodique : } \log I = a + \frac{\eta_a}{b_a} \quad (19)$$

$$\text{Pour la branche cathodique : } \log I = a + \frac{\eta_c}{b_c} \quad (20)$$

Où a est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit le courant de corrosion I_{corr} , figure 31.

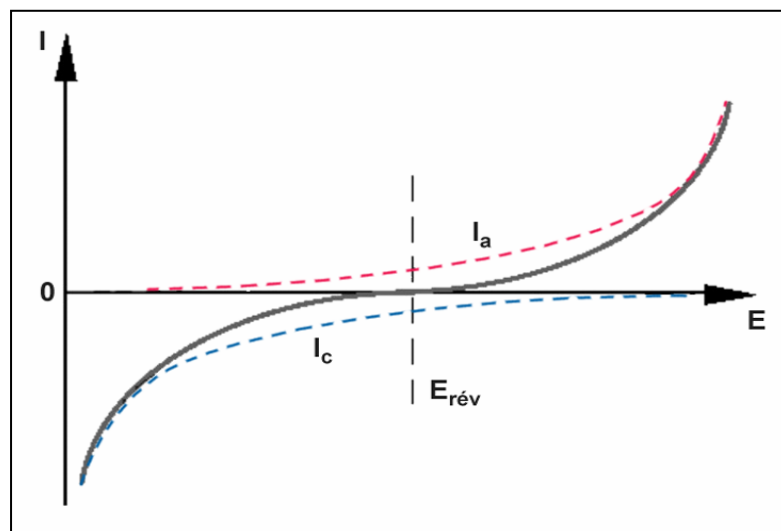


Figure 37 : Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de la polarisation.

Au potentiel de corrosion $\eta = 0$, le courant $I = I_{\text{corr}}$ et la vitesse de corrosion :

$$v_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}}}{nFA} \quad (21)$$

A étant la surface de l'échantillon.

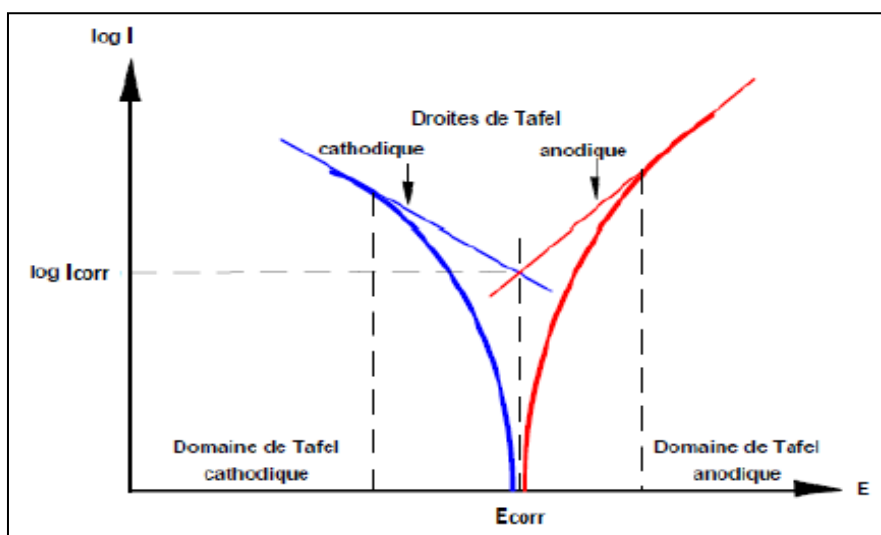


Figure 38 : Droites de Tafel (détermination des paramètres électrochimiques)

d. Résistance de polarisation

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $E=f(I)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à ± 20 mV. La résistance de polarisation est la pente $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ de la courbe de polarisation. L'unité de mesure est exprimée en Ω/cm^2 . Elle est définie par la formule de Stern-Geary (éq.22), qui découle elle-même de l'équation de Butler-Vollmer (éq.16), précédemment citée, selon la relation (pour $E = E_{\text{corr}}$) :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right) = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2,303(b_a + b_c)} \times \frac{1}{I_{\text{corr}}} \quad (22)$$

En posant :

$$B = \frac{b_c \times b_a}{2,303(b_c + b_a)} \quad (23)$$

On arrive à l'expression :

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (24)$$

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 E_{corr} , figure 39.

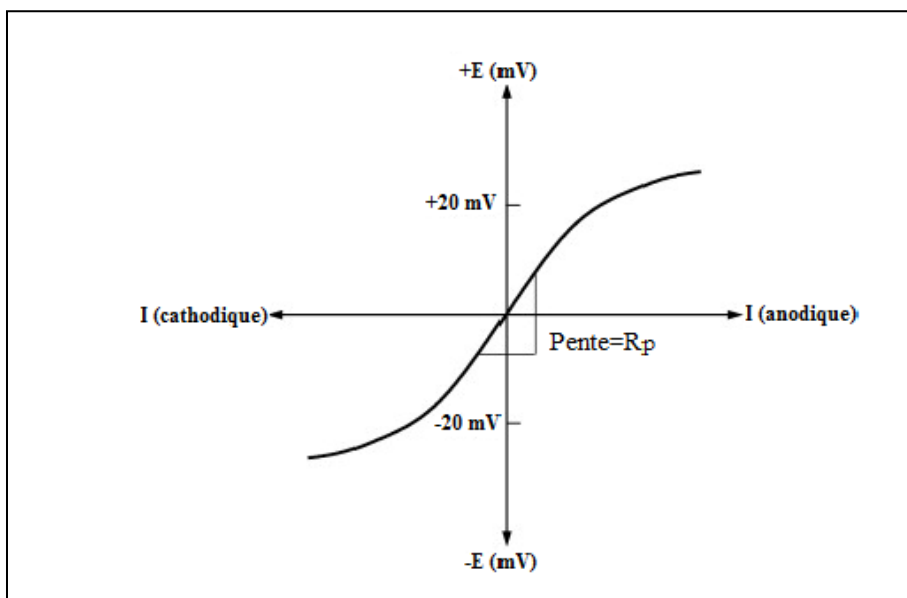


Figure 39: Courbe de variation du potentiel en fonction de la densité de courant (détermination de la résistance de polarisation).

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 qui occupe une place plus avancée.

III.3- Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu.

III.3.1- Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse au courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse au 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 33. Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant

un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure.34). Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) \times X(\omega) \quad (25)$$

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

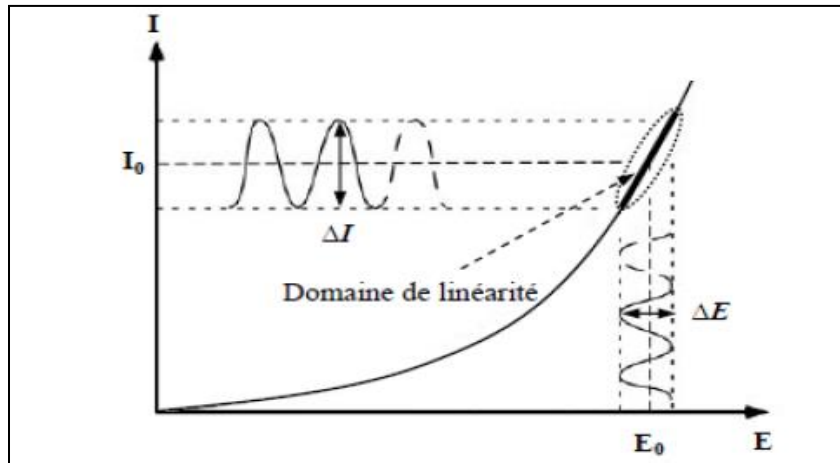


Figure 40 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

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

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (26)$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (pulsation),

f correspond à la fréquence de perturbation en Hz, représentée par le schéma de la figure 41 :

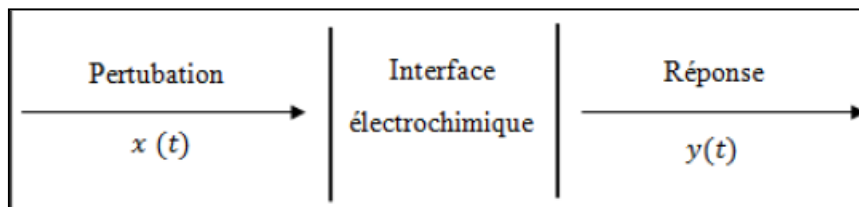


Figure 41 : Schéma d'une fonction de transfert.

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(11) suivante :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \quad (27)$$

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 :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \phi)} = |Z| \exp(j\phi) \quad (28)$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ . Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + jZ_{\text{Im}}(\omega) \quad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1} \quad (29)$$

$$\text{Le module :} \quad |Z| = (Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2)^{1/2} \quad (30)$$

$$\text{Et la phase :} \quad \varphi = \tan^{-1}(Z_{\text{Im}} / Z_{\text{Re}}) \quad (31)$$

L'analyse de la fréquence pour l'impédance électrochimique permettra de différencier 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 une 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.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

III.3.2- Représentation traditionnelle des données

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique, figure 42. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist, en plaçant les valeurs $Z_{\text{Re}}(\omega)$ en abscisses et $-Z_{\text{Im}}(\omega)$ en ordonnées. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est une autre représentation pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage (ϕ) sont tracés en fonction de la fréquence, représentée aussi en échelle logarithmique. 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 (R_e) est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de double couche C_{dc} est déterminée à partir de la relation suivante :

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t 2\pi f} \quad (32)$$

f étant la fréquence correspondante au sommet de la demi-boucle.

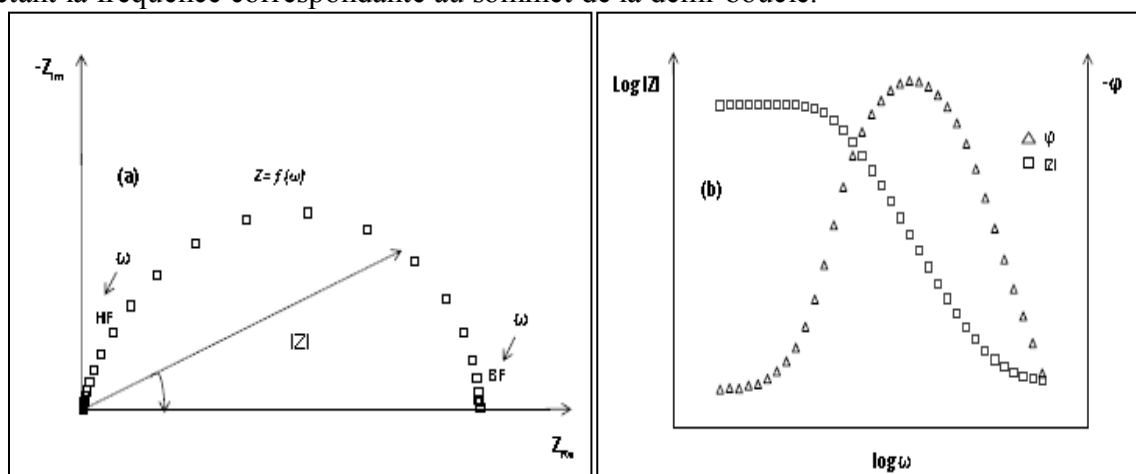


Figure 42 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.

III.3.3- Utilisation de schémas électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique peut être assimilée par analogie 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 ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, c'est une simplification qui suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, 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 [333]. 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 43, appelé circuit de Randles généralisé.

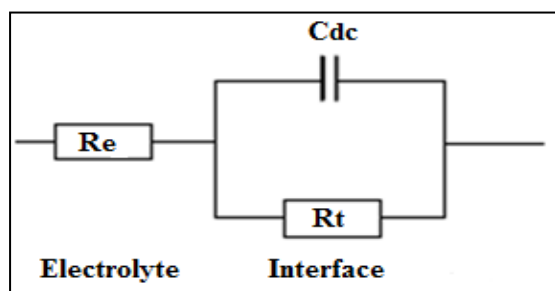


Figure 43 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion)

Ce circuit comprend la résistance de transfert de charges (R_t), la résistance de l'électrolyte (R_e) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte lorsqu'un courant passe entre l'électrode de travail et celle de référence. Notons que C_{dc} (capacité de double couche) et R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche (modification de la répartition des charges électriques à l'interface) et le transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) s'effectuent simultanément.

Il existe bien 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, à la fois pour le calcul de l'impédance et la lisibilité du modèle. 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.

III.3.4- Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique peut permettre de déterminer le mode d'action du produit. Toutefois, 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 44.

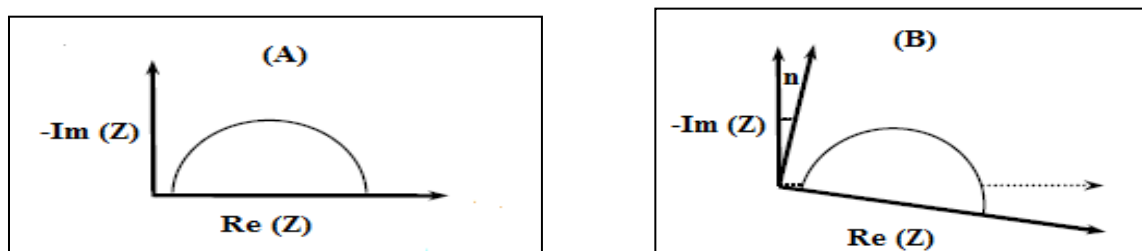


Figure 44 : Déphasage observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Le déphasage n est attribué, dans la majorité des travaux à une dispersion de fréquence. Cette dispersion serait due à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur, de composition d'un film, de revêtement à la surface métallique ou adsorption de l'inhibiteur) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [334] tel est décrit sur la figure 45. C'est par un élément à phase constante CPE, que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n avec : $0 < n \leq 1$.

L'impédance d'un tel élément est donnée par l'équation :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A} (j\omega)^{-n} \quad (33)$$

Où A est une capacité interfaciale. Dans le cas idéal, le coefficient ($n=1$) et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

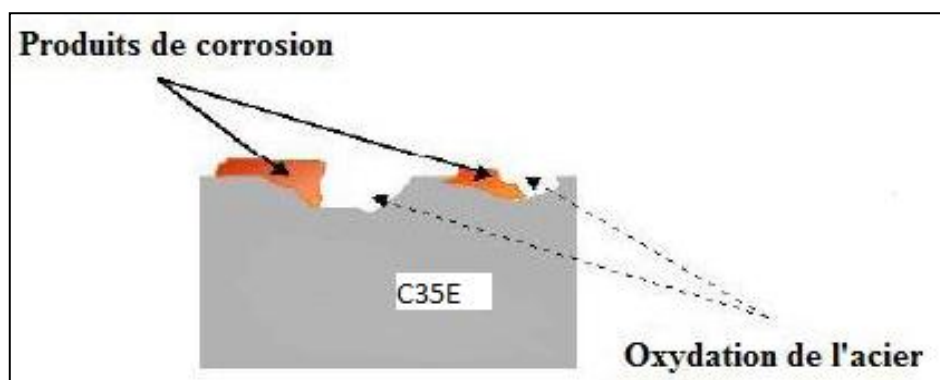


Figure 45 : Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

Le circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est donné par la figure 46 suivante :

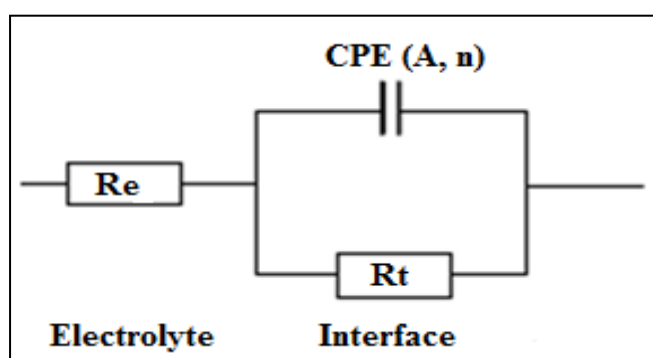


Figure 46 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge).

Ce circuit est constitué de l'élément à phase constante (CPE), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance de l'électrolyte (R_e), et de la résistance de transfert de charge (R_{ct}). La valeur de la capacité de double couche est obtenue par l'équation 34 suivante :

$$C_{dc} = (AR_{ct}^{1-n})^{1/n} \quad (34)$$

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_{ct} et d'une diminution de C_{dc} .

IV- Techniques d'analyse de surface

IV.1- La spectroscopie des photo-électrons (XPS)

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

IV.1.1- Principe

La spectroscopie des photoélectrons appliquée XPS (X-ray-Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ; exploite l'effet photoélectronique découvert par Einstein Figure 47. 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 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_{cxi} d'un photoélectron provenant du niveau i d'un élément X ; en première approximation ; à la relation:

$$E_{cxi} = h\nu - E_{lx,i} - \Phi_{sp} \quad (35)$$

où : E_{cxi} :Energie cinétique du photoelectron 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 : Fonction d'extraction du spectromètre.

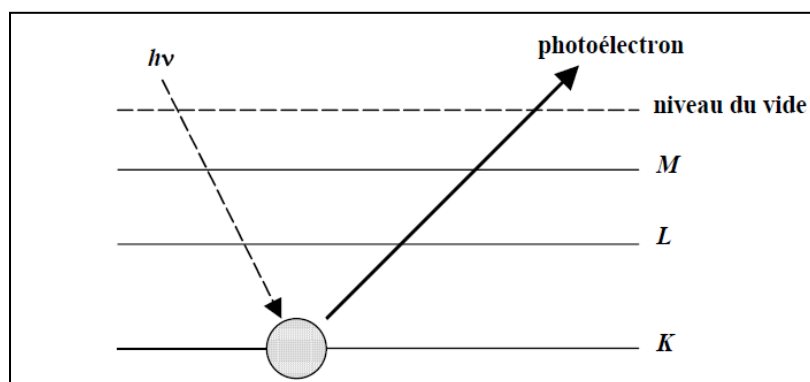


Figure 47 : Emission d'un photoélectron.

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 $Au_{4f_{7/2}}$ ou C_{1s} . Cependant, cette détermination reste délicate à cause du phénomène d'effet de charge, non reproductible, se produisant sur des échantillons isolants ou semi-conducteur, 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 El (Au4f_{7/2}) = 84,0 eV,
- Utilisation du carbone de contamination, toujours présent dans appareils, utilisant des pompes à diffusion de vapeur d'huile,
- Utilisation d'un élément faisant partie de l'échantillon.

IV.1.2-Mode opératoire

Les spectres de spectroscopie des photoélectrons (XPS) ont été enregistrés par un spectromètre XPS KRATOS, AXIS UTTRA^{DLD}. Il se compose d'un monochromateur de raie Al K α d'une source de rayon X de 1486,6 eV et le faisceau de rayon X d'environ 1 mm, d'un analyseur d'énergie (de type hémisphérique), d'un système de détection et d'acquisition d'un système de pompage, en utilisant une zone d'analyse d'environ 700 μ m $\times$ 300 μ m. un flux de canon de source (6eV) est appliqué sur l'échantillons pour compenser l'effet de charge. Les échantillons sont refroidis à une température inférieure à 173K 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 la position de pic de Ag3d5/2 (368,2eV) et un seconde calibrage interne est référencé par rapport à C1s d'énergie de liaison de 285,0eV pour les espèces aliphatiques. La pression était comprise entre 10⁻¹⁰ torr pendant les expériences. La quantification de la composition atomique des couches externes et la simulation spectrale des pics expérimentaux ont été réalisées en utilisant un logiciel CasaXPS.

L'acier au carbone (1cm²) a été pré- traitée par la même procédure que pour le teste gravimétrique. Après 6h de l'immersion à 30°C, l'acier au carbone rincé par l'eau distillés puis nettoyé et dégraissé dans l'acétone sous ultrasons et finalement séché.

IV.2- Analyse de surface : la microscopie électronique a balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage, figure 48, est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Elle 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 effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage, JEOL-5300, figure 48. L'énergie du faisceau d'accélération utilisée est de 6 kV.



Figure 48 : Microscope électronique à balayage (JEOL-5300).

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons, figure 49, qui va interagir avec la matière. Cette interaction électrons-matière engendre l'émission des 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. Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (≈ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel. On peut ainsi facilement collecter un grand nombre de ces électrons et obtenir des images de bonne qualité avec un bon rapport signal/bruit et une résolution de l'ordre de $40 \text{ \AA}$, pour un faisceau de $30 \text{ \AA}$ de diamètre. Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

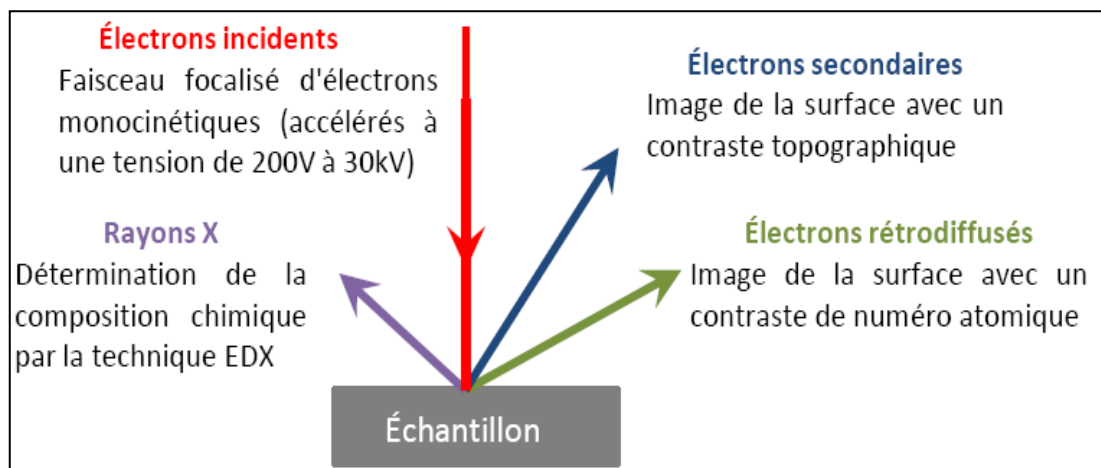


Figure 49: Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.

Des micrographies de la surface de l'acier au carbone avant et après son immersion dans HCl 1M avec et sans inhibiteur de corrosion, recouvert d'un film de 50 nm d'or par pulvérisation, ont été prises en utilisant la microscopie électronique à balayage (JEOL-5300). L'énergie du faisceau d'accélération utilisée est de 6 kV.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

ETUDE DU POUVOIR INHIBITEUR DE L'HUILE

ESSENTIELLE DE L'ARTIMISIA MESATLONTICA DE LA

CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU HCl 1M

Introduction

Le genre *Artemisia* (de la famille des Astéracées) comprend plus de 300 espèces, est très répandu dans les zones tempérées comme l'Europe du Sud, Afrique du Nord, l'Amérique du Nord, et en Asie [335].

Artemisia herba-alba est une espèce particulière en Afrique du Nord (qui se trouve au Maroc et en Egypte). Au Maroc, l'huile essentielle de la partie aérienne de *l'Artemisia herba-alba* a été étudiée et une grande variabilité chimique a été rapportée [336]. L'étude réalisée par Ben Jilali [337], sur environ 80 populations, permet d'identifier huit chémotypes différentes de l'huile essentielle correspondant à des régions bien connues du Maroc.

Artemisia Mesatlantica Maire est l'un de ces chémotypes. Il a été classé par l'UICN (Union International de la Conservation de la Nature en Afrique du Nord) [338] comme une espèce endémique du Maroc, rare et en danger (Inventaire de la Biodiversité, 2005) [339]. L'espèce est très répandue entre Boulmane et Ifrane dans le Moyen Atlas du Maroc [340]. Son huile essentielle bleue est beaucoup étudiée. Elle révèle dans sa composition, la présence des composés suivants: β -thujone (61%), α -thujone (3,8), le bornéol (1,4%), du camphre, cinéole-1, 8 et le fenchol [341].

Acier, un alliage de fer est largement utilisé dans les industries pétrochimique, chimique et métallurgique. Il est également utilisé comme matériau de construction en raison de ses excellentes propriétés mécaniques et de son efficacité cependant, il subit facilement la corrosion dans diverses conditions de l'environnement surtout dans un milieu acide. Les Inhibiteurs Les plus connus sont celles qui contiennent des composés organiques contenant de l'azote, le soufre, et des atomes d'oxygène. Il est généralement accepté que des molécules organiques inhibent la corrosion par adsorption sur une surface métallique [342-348]. En outre, l'adsorption dépend de la structure électronique de ces molécules, le facteur stérique, la densité électronique au site donneur, la présence de groupe fonctionnel tels que-C = O, -N = N-, R-OH, etc., la masse moléculaire de la molécule, la température et le potentiel électrochimique à l'interface métal / solution [349 - 353].

L'influence de la température sur l'efficacité de l'inhibiteur et la comparaison des données thermodynamiques obtenues du processus de corrosion, à la fois en présence et en absence d'inhibiteurs, conduisent à des conclusions sur le mécanisme d'inhibition [354-359].

Les inhibiteurs à base des plantes sont biodégradables et ne contiennent pas ni de métaux lourds ni des composés toxiques. Les utilisations réussies de substances naturellement pour inhiber la corrosion des métaux dans un milieu acide ont été rapportés par plusieurs chercheurs [360-369].

Dans le présent travail, la composition chimique de l'huile essentielle de *l'Artemisia Mesatlantica* (HEAM) est identifiée par CG et CG-SM. Ensuite, les performances d'inhibition d'HEAM ont été évalués par la mesure de la perte de poids à différentes températures (298 à 333 K), puis l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité-potentiel et enfin les diagrammes d'impédance de type Nyquist. Puis, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption (ΔG , ΔH et ΔS) et les processus d'activation à partir des isothermes d'adsorption. Pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser le film protecteur, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB). Pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons effectué des analyses de surface par spectroscopie des photoélectrons (XPS).

I- Conditions expérimentales

I.1- Le matériel végétal

Les parties aériennes (tiges, feuilles et fleurs) d'*Artemisia Mesatlantica* ont été récoltés en Mars 2008 (pleine floraison) d'Ifrane, au Maroc. Les spécimens de référence ont été déposés dans l'herbier de l'Institut Agronomique et Vétérinaire (IAV) Hassan II, Rabat, Maroc.

I.1.1- Extraction de l'huile essentielle des parties aériennes d'*Artémisia Mesatlantica*

Matière végétale fraîche (tiges, feuilles et fleurs) distillé pendant 4 heures à l'aide d'un appareil Clevenger. Selon la méthode recommandée dans la Pharmacopée européenne [370].

Le rendement en huile essentielle est de 0,7% en fonction de la matière sèche. Huile essentielle flottante est récupérée à l'aide d'une pipette de pasteur et séché sur sulfate de sodium anhydre puis stockée dans Un flacons brun à 4-5 ° C pour analyses.

I.1.2- Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CG-FID)

Les huiles essentielles ont été étudiées en utilisant un appareil de chromatographie en phase gazeuse Perkin Elmer Autosystem XL (Walton, MA, USA) équipé d'un injecteur et de deux détecteurs d'ionisation de flamme. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Condition de la chromatographie en phase gazeuse

CPG	Conditions
Chromatographe	Perkin Elmer Autosystem XL
Détecteur	FID (Détecteur à ionisation de flamme)
Colonne	60m ×0,22mm, l'épaisseur du film thickness 0,25µm Rtx-1 (polydimethylsiloxane) Rtx-wax (polyethylene glycol)
Température de l'injecteur	280° C
Température du détecteur	280° C
température du four a été programmée	60°C à 230 °C avec 2 °C /min puis reste isotherme à 230°C pendant 35min.
Type d'injection	Split
Volume d'injection	0,2 µl
Gaz porteur	Hélium
Débit du gaz vecteur	1 ml/min

Les indices de rétention (RI) des composés ont été déterminées par rapport au temps de rétention d'une série de n-alcanes (C5-C30) (Restek, Lisses, France), avec une interpolation linéaire en utilisant l'équation de Van den Dool et Kratz [371] et les logiciels de Perkin-Elmer.

I.1.3- Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (CG-SM)

Les huiles essentielle sont analysés avec un appareil Perkin Elmer TurboMass Quadripole Detector, directement couplé à une chromatographie en phase gazeuse Perkin Elmer Autosystem XL équipé deux colonne, une Rtx-1 et une Rtx-Wax. Les conditions de la chromatographie en phase gazeuse, sont similaires à celle décrite ci-dessus (Tableau 15).

Tableau 15 : Condition de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse

CPG-SM	Conditions
Chromatographe	Perkin Elmer TurboMass Quadripole
Détecteur	HP 5972
Colonne	60m ×0,22mm, l'épaisseur du film thickness 0,25µm Rtx-1 (polydimethylsiloxane) Rtx-wax (polyethylene glycol)
Température de l'injecteur	280°C
Température du détecteur	280°C
Programme de Température	60°C à 230°C avec 2°C /min puis reste isotherme à 230°C pendant 35min.
Type d'injection	Split
Volume d'injection	0.2µl
Gaz porteur	Hélium
Débit du gaz porteur	1 ml/min
L'énergie d'ionisation	70 V

I.1.4- Identification des composés

L'identification des composés individuels est basée sur la comparaison des temps de rétention obtenus en chromatographie en phase gazeuse des phases polaire (*RI p*) et apolaire (*RI a*), avec les temps de rétention de composés authentiques ou en se basant sur la base de données de la littérature (*RT l*) [372]; Institut National de Standards et de Technologie [373]; et sur le couplage de l'ordinateur avec les bibliothèques de spectres de masse commerciaux [40]; et la comparaison des spectres de masse avec ceux d'une bibliographie authentique des composés ou avec les données de la littérature [372,374].

I.2- Mesures gravimétriques

Les mesures gravimétriques ont été effectuées à un intervalle de temps constant de 6 heures en utilisant une balance analytique (précision $\pm 0,1$ mg). Les échantillons d'acier utilisés sont de forme rectangulaire, de dimension (longueur = 3 cm, largeur = 1 cm, épaisseur = 0,06 cm). Les solutions acides (HCl 1 M) ont été préparées par dilution d'une pureté analytique HCl à 37% avec l'eau bidistillée. Les Expériences gravimétriques ont été effectuées dans un flacon de 50 ml, qui contenait 30 ml de HCl 1 M en absence et en présence de différente concentration d'huile essentielle d'*Artemisia Mesatlantica* (HEAM). La gamme de concentration d'HEAM utilisée dans les essais de corrosion était de 0,65 à 2,76 g / L. Après six heures, l'échantillon a été prélevé, lavé, séché et pesé avec précision. L'effet de la température a été étudié, puis les essais ont été répétés à concentrations d'inhibiteur différentes pour chaque température.

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier doux, avec une composition chimique (en% en poids) de 0,09% de P, 0,38% de Si, 0,01% Al, 0,05% de Mn, 0,21% de C, 0,05 % S, et le reste de Fe a été prétraités avant les expériences avec du papier abrasif SiC (grades 400, 600 et 1200), puis rincés avec de l'eau distillée, dégraissés par immersion dans un bain d'éthanol pendant 5 minutes, lavés à nouveau avec de l'eau bidistillée, puis séchés à température ambiante avant l'utilisation.

II- Résultats et discussion

II.1- Composition chimique de l'huile essentielle d'*Artemisia Mesatlantica*

L'analyse de l'huile essentielle d'*Artemisia Mesatlantica* a été réalisée par CG / FID et CG / SM. La composition chimique de l'huile essentielle a été caractérisée par 29 composés, qui représentent 82,9% de l'huile totale. Le temps de rétention des composés volatils (*RIa* et *RIp*) et leur pourcentage sont résumés dans le tableau 16. L'huile a été dominée par les monoterpènes oxygénés (62,0%) suivie par les hydrocarbures monoterpéniques (11,0%). Les hydrocarbures sesquiterpéniques et sesquiterpènes oxygénés ne représentaient que 3,7% et 6,2% du total du pétrole, respectivement. L'huile essentielle était caractérisée par des

quantités élevées de β -thujone (33,9%). D'autres molécules sont présentes dans des proportions différentes à savoir :

Le camphre (7,5%), le 1,8-cinéole (6,9%) et α -thujone (5,5%). Les 24 autres composés sont présentés en faibles quantités dans l'huile essentielle d'*Artemisia Mesatlantica* du Maroc.

Il est à noter que plusieurs études ont été publiées sur la composition chimique de l'*Artemisia Mesatlantica*. L'étude réalisée par Holemann et al. [375] de la région entre Ifrane et Boulmane, a montré que la composition de l'huile essentielle riche en β -thujone (60%). Dans la même année et la même région, Ouyahya et al. [376] fait une étude qui souligne une composition riche en β -thujone (34%) et de camphre (32%). Benchekroun et al. [377] a donné une composition proche de celle que nous avons obtenu; β -thujone (56,33%), camphène (7,48%), le camphre (4,17%), le 1,8-cinéole (2,63%), α -thujone (1,38%); la différence observée dans la composition chimique d'*Artemisia Mesatlantica* pour la même région peut être expliquée par les techniques utilisées pour l'extraction.

En général, cette variation de la composition chimique peut être due à des facteurs exogènes comme l'ensoleillement, la nature et la composant du sol, la température, l'altitude, etc. et aux facteurs endogènes tel que le patrimoine génétique des individus. Ces facteurs constituent autant de paramètres qui influencent à la fois le rendement et la qualité chimique de l'huile essentielle [378]. L'HE d'*Artemisia mesatlantica* est comparable dans sa composition chimique à l'*Artemisia herba alba* (Asteracées) sauf pour la chrysanthénone [379-382]. L'étude faite par M. Benabdellah et al [383] sur la composition chimique de l'huile de A. herba alba de Ain Sefra (Algérie, 819 m d'altitude) a révélé que les principaux composés obtenus ont été β -thujone (31,50 à 41,23%), le camphre (de 16,20 à 24,58%), le 1,8-cinéole (De 0,12 à 9,86%) et α -thujone (de 2,25 à 5,55%). Cette composition est proche de celle que nous avons trouvée pour *Artemisia Mesatlantica* situé à Ifrane avec une petite différence pour les mêmes composés.

Tableau. 16 : Composition chimique de l'huile essentielle d'*Artemisia Mesatlantica* au Maroc.

N° ^a	Components	RI ^b	RI ^a ^c	RI ^p ^d	% ^e
1	α -Thujene	932	924	1015	0.3
2	α -Pinene	936	932	1015	0.9
3	Camphene	950	945	1065	0.8
4	Sabinene	973	968	1119	6.0
5	β -Pinene	978	973	1108	0.4
6	α -Terpinene	1013	1011	1174	0.5
7	<i>p</i> -Cymene	1015	1015	1260	1.1
8	1,8-Cineole	1024	1024	1210	6.9
9	γ -terpinene	1051	1051	1238	1.0
10	(E)-Sabinene hydrate	1053	1055	1456	0.3
11	α -Thujone	1089	1088	1412	5.5

12	β -Thujone	1103	1104	1433	33.9
13	<i>trans</i> -Menth-2-en-1-ol	1116	1115	1552	0.4
14	Camphor	1123	1129	1504	7.5
15	<i>trans</i> -Sabinol	1120	1129	1685	1.0
16	Borneol	1150	1154	1685	1.6
17	3-Thujen-10-al	1158	1161	1599	0.2
18	Terpinen-4-ol	1164	1167	1592	3.2
19	Myrtenal	1172	1172	1621	0.1
20	α -Terpineol	1176	1177	1683	0.9
21	Myrtenol	1178	1179	1767	0.4
22	Piperitone	1226	1229	1704	0.1
23	(E)- β -Caryophyllene	1421	1417	1584	0.5
24	Germacrene D	1479	1477	1691	2.2
25	Bicyclogermacrene	1494	1490	1712	0.7
26	δ -Cadinene	1520	1515	1735	0.3
27	Caryophyllene oxide	1578	1570	1955	1.3
28	Ledol	1600	1593	2004	1.0
29	τ -Muurolol	1633	1620	2102	3.9
	<i>Total identified</i>				82.9
	Monoterpene hydrocarbons				11.0
	Oxygenated monoterpenes				62.0
	Sesquiterpene hydrocarbons				3.7
	Oxygenated sesquiterpenes				6.2

a : La numérotation se réfère à l'ordre d'élution sur la colonne apolaire (Rtx-1).

b : RI *l* = indices de rétention sur la colonne apolaire d'après la littérature (König et al., 2001, Institut national des normes et de la technologie, 2008).

c : RI *a* = indices de rétention sur la colonne apolaire (Rtx-1).

d : RI *p* = indices de rétention sur la colonne polaire (Rtx-Wax).

e : Les pourcentages relatifs aux composants (%).

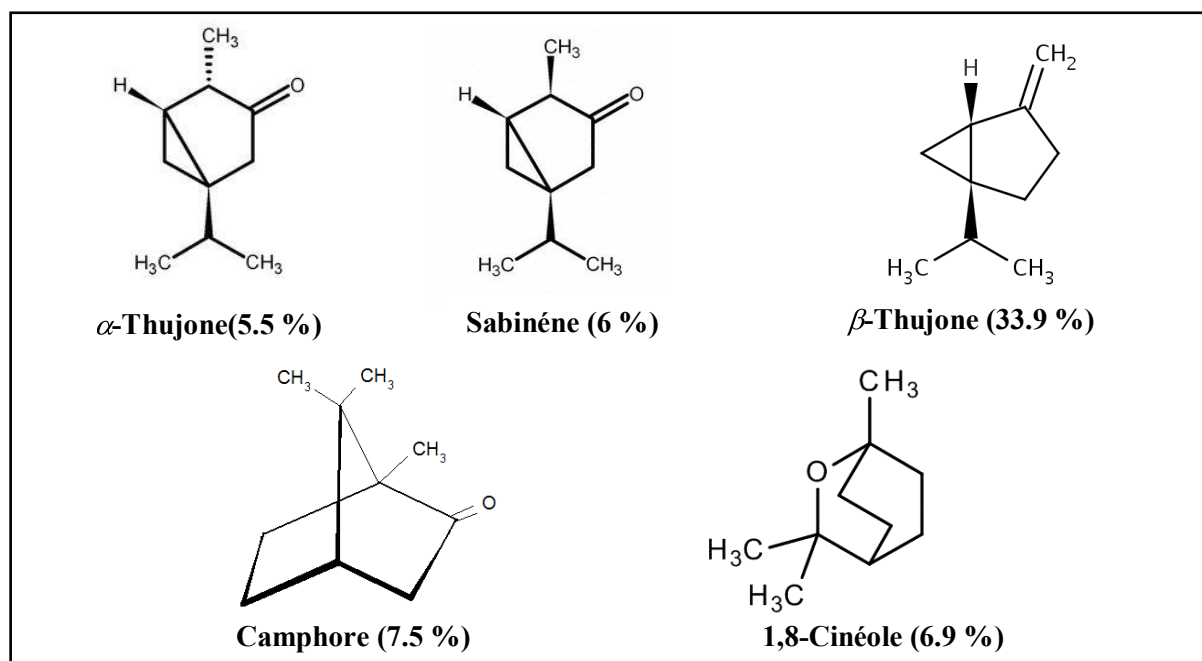


Figure. 50 : Structures chimiques des composées majoritaire de l'huile essentielle d'*Artemisia Mesatlantica*

II.2- Résultats de l'étude gravimétrique

II.2.1- Effet de la concentration de l'HE sur les paramètres de la corrosion à 30°C

L'effet de l'addition différent concentration de l'huile essentielle de *l'Artemisia Mesatlantica* (HEAM) sur la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl M a été étudié par les mesures de perte de poids à 303K après 6 h d'immersion. La vitesse de corrosion (C_R) et de l'efficacité d'inhibition η (%) ont été calculés en fonction de l'équations. 1 et 2 [384], respectivement.

$$C_{Rinh} = \frac{W_b - W_a}{At} \quad (1)$$

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{C_{Rinh}}{C_{R0}}\right) \times 100 \quad (2)$$

Où w_b et w_a sont le poids de l'échantillon avant et après l'immersion dans la solution testée.

C_{Rinh} et C_{R0} : vitesses de corrosion avant et après immersion.respectivement.

A : surface de la plaque d'acier doux (cm^2) et t est le temps d'immersion (h).

Les valeurs de l'efficacité d'inhibition, $\eta(\%)$ et la vitesse de corrosion (C_R) obtenues à partir de la méthode de perte de poids à différentes concentrations d'AMEO à 303 K sont résumées dans le tableau 17. Il est très clair que l'HEAM inhibe la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M, à toutes les concentrations utilisé dans cette étude, et la vitesse de corrosion (C_R) diminue de façon continue avec l'augmentation de la concentration de l'huile essentielle à 303 K. En effet, Le taux de corrosion (C_R) diminue constamment avec l'augmentation de la concentration de L'HEAM à 303K. L'efficacité d'inhibition maximale a atteint 91% pour une concentration de 2,76 g/L en inhibiteur.

Tableau 17 : Paramètres de corrosion obtenue par des mesures de perte de poids pour l'acier doux dans HCl 1 M contenant différentes concentrations de HEAM à 303 K

Inhibiteur	C_{inh} (g/l)	C_R ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	η %
Le blanc	0	2.111	-
HEAM	0.65	0.275	87.0
	1.20	0.246	88.3
	1.57	0.220	89.6
	1.84	0.211	90.0
	2.76	0.189	91.0

Les résultats du tableau 17 montrent que l'augmentation de l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier dans HCl 1M, au bout de 6 heures d'immersion s'accompagne de la diminution de la vitesse de corrosion, lorsqu'on augmente la concentration de l'HEAM. Ces résultats sont attribués à la couverture de la surface de l'acier par les molécules de l'inhibiteur.

Il y a formation d'une barrière protectrice à la surface de l'acier empêchant l'attaque de ce dernier. La figure 52 représente la variation de la vitesse de corrosion (C_R) et La figure 51 représente la variation de l'efficacité ($\eta\%$) en fonction de la concentration de l'huile.

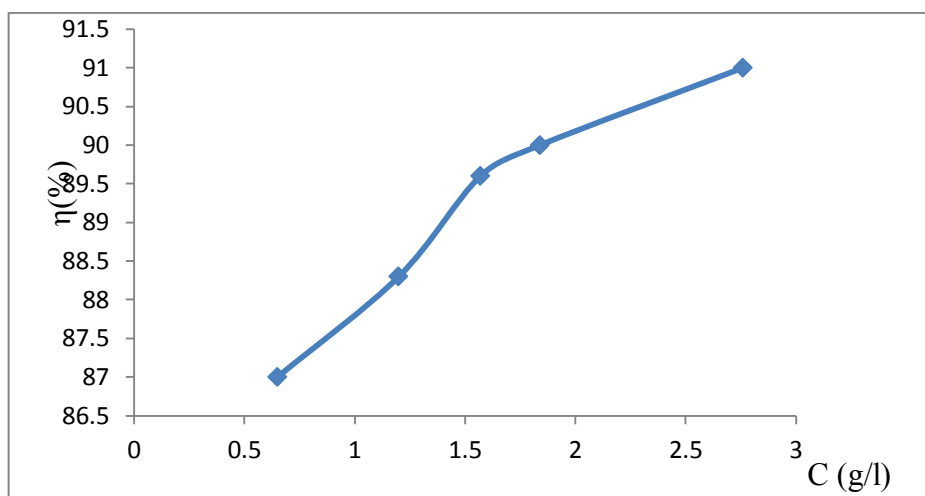


Figure 51 : Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'HEAM dans HCl 1M à 30°C en un temps d'immersion de 6 heures.

Il ressort de la figure 51, que le taux d'inhibition augmente avec la concentration de l'huile, ceci est attribué à la formation d'une barrière protectrice à la surface de l'acier, réduisant la dissolution du métal.

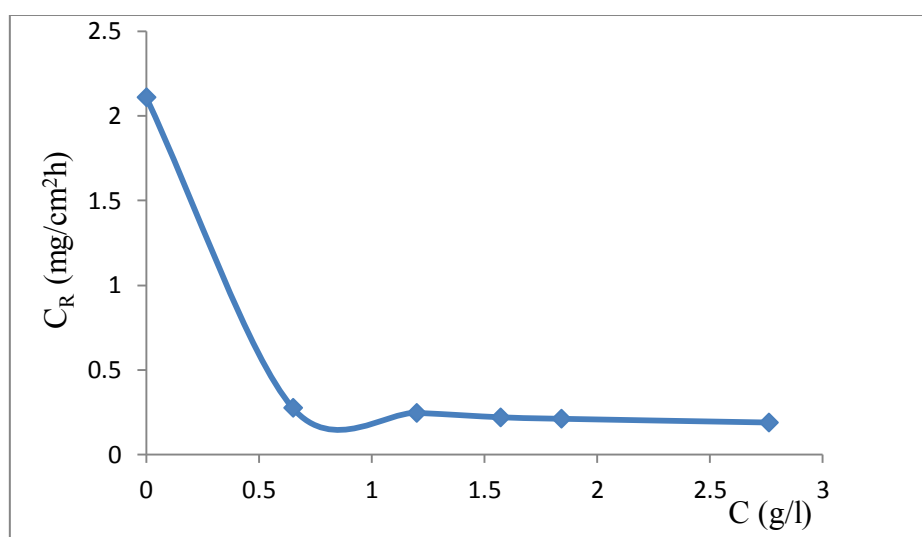


Figure 52 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'HEAM dans HCl 1M à 30°C et pour un temps d'immersion de 6 heures

L'huile est considérée comme un excellent inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide par rapport aux autres huiles des plantes, précédemment mentionnés.

II.2.2- Effet de la température

L'effet de la température sur la réaction acide-métal inhibée est très complexe, car de nombreux changements se produisent sur la surface métallique telle qu'une gravure rapide, la désorption et la décomposition de l'inhibiteur [385]. Cependant, il a été constaté que quelques inhibiteurs ont des réactions spécifiques, avec le système acide-métal, qui sont efficaces à haute température. Comme, ils sont à basse température [386,387].

Tableau 18 : Paramètres de corrosion obtenus à partir de la perte de poids pour l'acier doux dans HCl 1 M contenant différentes concentrations de HEAM à différentes températures.

T (K)	C _{inh} (g.l ⁻¹)	C _R (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	η %	θ
303	0	2,111	-	—
	0,65	0,275	87	0,870
	1,20	0,246	88	0,883
	1,57	0,220	89	0,896
	1,84	0,211	90	0,90
	2,76	0,189	91	0,910
313	0	3,864	-	—
	0,65	0,978	74,7	0,747
	1,20	0,859	77,8	0,778
	1,57	0,794	79,5	0,795
	1,84	0,731	81,1	0,811
	2,76	0,558	85,6	0,856
323	0	8,100	-	—
	0,65	2,349	71	0,710
	1,20	2,017	75,1	0,751
	1,57	1,719	78,8	0,788
	1,84	1,583	80,4	0,804
	2,76	1,414	82,5	0,825
333	0	10,497	-	—
	0,65	4,308	58,9	0,589
	1,20	4,145	60,5	0,605
	1,57	3,9	62,8	0,628
	1,84	3,519	66,5	0,665
	2,76	3,242	69,1	0,691
343	0	19,642	-	—
	0,65	12,81	34,8	0,348
	1,20	11,08	43,6	0,436
	1,57	10,69	45,6	0,456
	1,84	9,87	49,7	0,497
	2,76	9,25	52,9	0,529

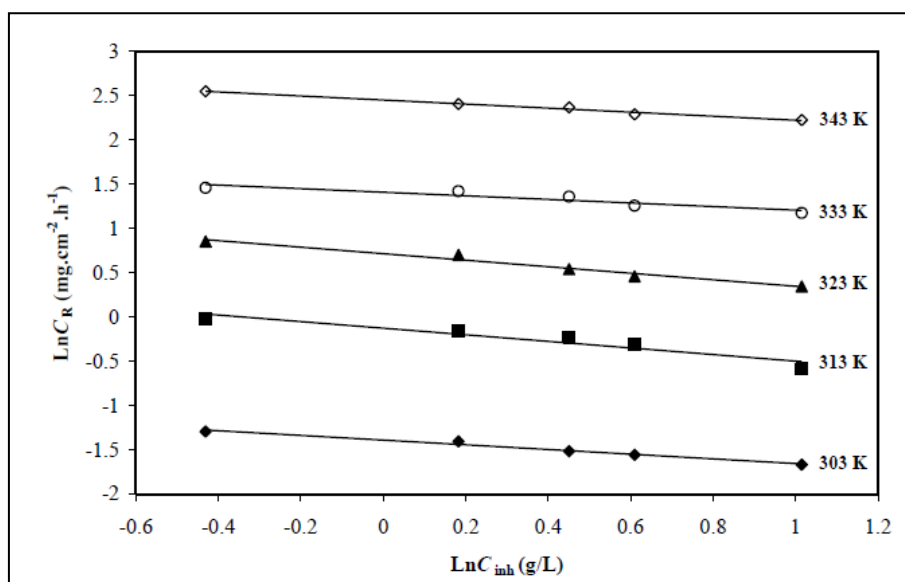


Figure 53 : Variation des $\text{Ln}C_R$ avec $\text{Ln}C_{inh}$ pour l'acier doux dans HCl 1 M contenant HEAM.

La variation des vitesses de corrosion de l'acier dans HCl 1,0 M, à la fois, en absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAM à différentes températures.

Nous avons effectué des essais par pertes de poids dans un intervalle de températures, allant de 303 - 343°K pendant une durée d'immersion de 6 heures. L'évolution des taux de corrosion (CR) à différent concentration de l'huile en fonction de la température, pour l'acier doux, sont représenté dans le tableau 18.

Le tableau 18 illustre l'influence de l'augmentation de la concentration de l'HEAM sur la vitesse de corrosion de l'acier doux dans le milieu corrosif à différentes températures. On constate que la vitesse de corrosion diminue lorsqu'on augmente la concentration de l'HE. En revanche, à une concentration d'inhibiteur constante, la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente. La diminution de la vitesse de corrosion est attribuée à l'augmentation de la couverture de la surface de l'acier par adsorption des molécules inhibitrices actives de l'huile.

La vitesse de corrosion de l'acier doux en fonction de la concentration de l'inhibiteur étudié obéit à la relation cinétique suivante [388,389]:

$$\text{Ln}C_R = B\text{Ln}C_{inh} + \text{Ln}K \quad (3)$$

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur, K et B : paramètre cinétique d'adsorption

C_R : vitesse de corrosion

La figure 53 représente la variation de $\text{Ln}C_R$ en fonction de $\text{Ln}C_{inh}$ pour l'acier doux dans HCl 1 M à différent température.

Les paramètres cinétique (K et B) de l'huile pourrait être calculés à partir de l'équation(3) sont réunis dans le tableau 19.

Le signe négatif pour les valeurs de B indique que le taux de processus de corrosion est inversement proportionnel à la concentration de l'inhibiteur, ce qui signifie que l'inhibiteur devient plus efficace avec l'augmentation de sa concentration. Donc, lorsque le changement de C_R avec la concentration d'inhibiteur devient raide (valeur négative élevée pour la Constante B) il reflète de bonnes propriétés inhibitrices de l'inhibiteur étudié.

En outre, la valeur de k augmente avec la température et sa grandeur à chaque température est comparable à celui enregistré dans le tableau 19 pour le système analogue contenant 1,2 g / L de l'HE qui indique la validité de l'équation. (3). On peut aussi noter d'après le tableau 18 que l'efficacité d'inhibition dépend de la température et diminue avec l'augmentation de température de 303 à 343 K. Ceci peut être expliquée par la diminution de la force du processus d'adsorption à température élevée et de proposer un mode d'adsorption physique [390].

Tableau 19 : Paramètres cinétiques pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M contenant l'HEAM à différentes températures.

Temperature (K)	Paramètres cinétiques	
	HCl 1M	
	B	$K(\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1})$
303	-0,265	0,249
313	-0,371	0,833
323	-0,367	2,043
333	-0,204	3,515
343	-0,228	11,602

II.2.3- Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques

Les Isothermes d'adsorption sont généralement utilisés pour décrire le processus d'adsorption. Le plus souvent isothermes utilisés comprennent: Langmuir, Frumkin, Colline de Boer, Parsons, Temkin, Flory-Huggins, Dhar- Flory-Huggins, Bockris-Swinkels et le modèle cinétique thermodynamique d'El-Awady et al. [391-393]. La relation de l'isotherme d'adsorption qui décrivent l'adsorption d'un inhibiteur de corrosion peut fournir des indices importants sur la nature de l'interaction métal-inhibiteur.

L'adsorption des molécules organiques se produit lorsque l'énergie d'interaction entre le métal et la molécule de surface est supérieure à celle entre la molécule H_2O et la surface métallique [394]. La meilleure corrélation entre les résultats expérimentaux et les fonctions isothermes été obtenu en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir est représentée par l'équation suivante [395]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (4)$$

C : concentration de l'inhibiteur en g/l, K_{ads} : constante d'équilibre d'adsorption en g/l ;
 θ : degré de couverture de la surface peut être déterminé à partir des mesures de perte de poids par le rapport η (%) / 100 (Tableau 18).

La variation de C_{inh}/θ en fonction de C_{inh} est représentée par des droites, pour toutes les températures étudiées en milieu chlorhydrique 1M, Figure 54, le coefficient de corrélation R^2 a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable. On constate que les coefficients de corrélations linéaires sont proches de 1 (> 0.99) et toutes les valeurs de pentes sont voisines à 1 (Tableau 20). Ces inhibiteurs suivent le modèle d'adsorption de LANGMUIR.

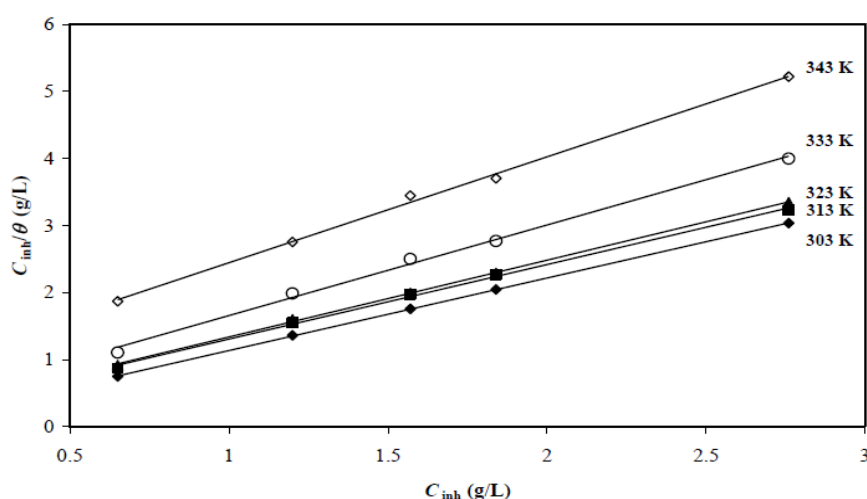


Figure 54 : Le modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir d'HEAM sur la surface de l'acier doux dans HCl 1 M à des températures différentes.

Tableau 20 : Paramètres d'adsorption pour HEAM dans HCl 1 M obtenus à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir à des températures différentes

Température (k)	Paramètres d'adsorption (HCl 1M)	
	slope	R^2
303	1,08	0,9999
313	1,11	0,9981
323	1,14	0,9995
333	1,35	0,9962
343	1,58	0,9976

NB :

- La surface métallique contient un nombre fixe de sites d'adsorption et chaque site possède une adsorbat.
- ΔG_{ads}^0 est le même pour tous les sites et elle est indépendante de θ .
- Les adsorbats n'interagissent pas les uns avec les autres, à savoir il n'y a pas d'effet d'interaction latérale de la adsorbats sur ΔG_{ads}^0 [396].

En outre, le modèle cinétique/ thermodynamique d'El-Awady et al est bien adapté aux données expérimentales de l'acier doux, en présence de différentes concentrations de l'HEAM dans HCl 1M [397]. Ce modèle est donné par la figure 55.

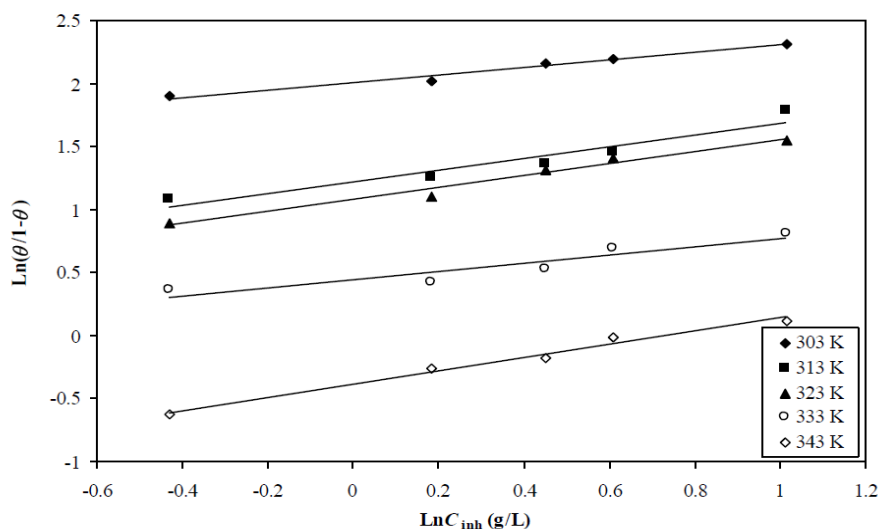


Figure 55 : Modèle de l'Isotherme d'adsorption d'El-Awady de l' HEAM sur la surface de l'acier doux dans HCl 1 M à différentes températures

La relation de l'isotherme d'adsorption est représentée par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \ln K' + y \ln C_{inh} \quad (5)$$

$$K_{ads} = K' (1/y) \quad (6)$$

Où (y) est le nombre de molécules inhibitrices occupant un site actif ; et (1/y) représente le nombre de sites actifs de la surface métallique occupé par une molécule d'inhibiteur.

L'application de l'équation cinétique thermodynamique donne une ligne droite avec une pente (y) et une ordonnée à l'origine (Ln K').

Le tableau 21 illustre les valeurs de 1/y et k_{ads} calculées à partir de modèle de l'Isotherme d'adsorption d'El-Awady de l' HEAM. Les valeurs de 1 / y sont supérieures à un, ce qui montre que la molécule inhibitrice occupe plus d'un site actif [398].

La valeur de K diminuant avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption de l'HEAM sur la surface de l'acier doux a été défavorable à des températures plus élevées.

K_{ads} est liée à l'énergie libre d'adsorption ΔG°_{ads} , selon l'équation suivante [399].

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{H_2O}} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (7)$$

Dans cette équation on utilise C_{H_2O} en g/L(10^3 g/L), K_{ads} en L/g, donc l'unité de ΔG_{ads}° d'adsorption dépend uniquement du facteur $R.T$ (kJ.mol^{-1}). Les valeurs obtenues de ΔG_{ads}° sont réunies dans le tableau 21.

Tableau 21 : Paramètres calculés pour le modèle isotherme d'absorption d'El-Awady en présence l'HEAM dans HCl 1M à différentes températures

Température (k)	Paramètres calculés pour le modèle isotherme d'absorption d'El-Awady				
	$K (\text{g}^{-1}.\text{l})$	$1/y$	$K_{ads}(\text{g/l})$	$\Delta G_{ads}^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	R^2
303	7,46	3,4	927,5	-34,61	0,98
313	3,37	2,15	13,63	-24,77	0,92
323	2,95	2,11	9,80	-24,68	0,97
333	1,56	3,12	4,00	-22,96	0,98
343	0,68	1,91	0,48	-17,61	0,98

Les valeurs de ΔG_{ads}° (Tableau 21) sont négatives aux températures étudiées, ce qui indique que le processus d'adsorption de l'HEAM se produit spontanément.

Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}^0 voisines de -40 kJ.mol^{-1} ou supérieur impliquent le partage de charge à partir des molécules organiques sur la surface du métal pour former un type de liaison coordonné (chimisorption) [400,401]. Les valeurs de ΔG_{ads}^0 voisines de -20 kJ.mol^{-1} ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatique entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique).

Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées sont voisines de -20 kJ.mol^{-1} dans le cas de l'HEAM, ce qui montre que ces inhibiteurs sont physisorbés sur la surface métallique (Tableau 21).

Les valeurs obtenues de ΔG_{ads}° montrent une dépendance régulière entre ΔG_{ads}° et la température (tableau 21), indiquant une bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques et la physisorption [402].

De ce fait la physisorption est la plus dominante dans le mécanisme de l'inhibition de l'HEAM.

L'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° qu'on a calculé (Tableau 21) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ΔH_{ads}° et l'entropie standard d'adsorption ΔS_{ads}° selon l'équation suivant (Methode1):

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta H_{ads}^\circ - T\Delta S_{ads}^\circ \quad (8)$$

L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température est linéaire Figure 56, indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques. Les données thermodynamiques obtenues pour l'HEAM, en utilisant l'isotherme d'adsorption sont données dans le tableau 22.

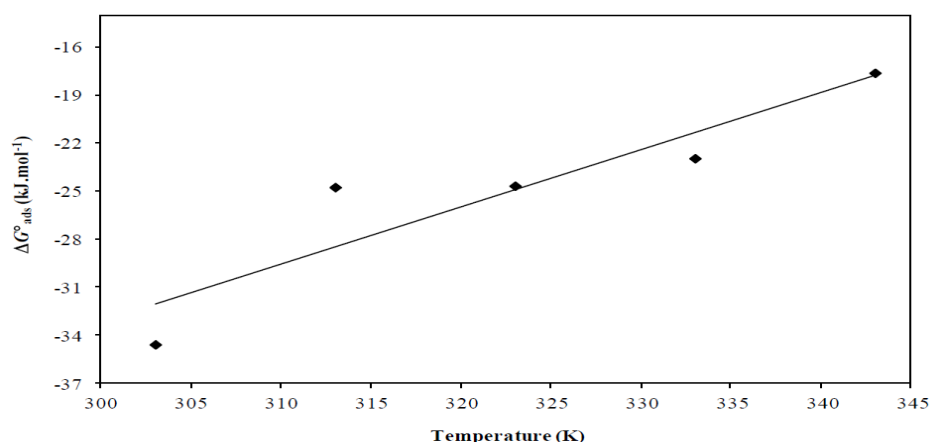


Figure 56 : Variation de ΔG°_{ads} en fonction de la température.

Tableau 22 : Paramètre thermodynamique de l'HEAM en HCl 1M pour différentes température

Température (k)	Paramètres thermodynamique.					
	ΔH°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)
	Méthode 1		Méthode 2		Méthode 3	
303	-140,59	-358,1	-142,27	-363,28	-142,2	355,08
313						375,17
323						363,84
333						358,08
343						363,36

Les paramètres d'adsorption rassemblés dans le tableau.22, permettent d'expliquer l'interaction des composés de l'extrait naturel avec la surface métallique. Les valeurs négatives de ΔH°_{ads} montrent que l'adsorption d'Artemisia Mesatlantica est un processus exothermique.

La valeur négative de ΔH°_{ads} a également indiqué que l'efficacité de l'inhibition diminue avec l'augmentation de la température [403]. Cette forte diminution qui varie entre 91 à 52,9%, pour une concentration de 2,76 g / L, dans un intervalle de température de 303 à 343 K, peut expliquer la grande valeur attribuée à ΔH°_{ads} (-142,2 kJ mol⁻¹).

L'adsorption des molécules inhibitrices est accompagnée par des valeurs négatives de ΔS°_{ads} . Elle pourrait être expliquée par une couche ordonnée sur la surface de l'acier. [404].

Valeurs ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} peuvent également être calculées selon l'équation de Van't Hoff (Méthode 2) [405].

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \text{constant} \quad (9)$$

La figure 57 présente la Variation du logarithme de K_{ads} en fonction de l'inverse de la température avec une pente de $(\Delta H^{\circ}_{ads} / R)$ et une ordonnée à l'origine de $(\Delta S^{\circ}_{ads} / R + \ln 1/C_{H_2O})$. Les valeurs de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} calculées à partir de l'équation de Vant'Hoff sont réunies dans le tableau.22.

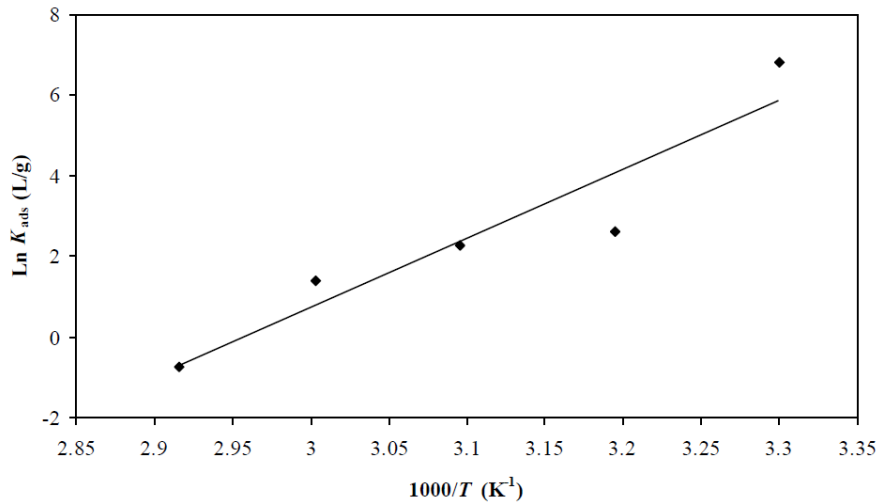


Figure 57 : Courbe de Vant'Hoff pour le système acier /HEAM / HCl 1M

Les paramètres thermodynamiques (ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads}) peuvent également obtenues en utilisant l'équation de Helmholtz Gibbs- (Méthode 3) [406]:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G^{\circ}_{ads} / T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{T^2} \quad (10)$$

A partir de l'Eq. (10) on peut obtenue l'équation suivante :

$$\left[\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{T} \right] = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{T} + \text{constan } t \quad (11)$$

La variation de $\Delta G^{\circ}_{ads} / T$ en fonction de l'inverse de la température $\left(\frac{1000}{T} \right)$ est représentée par une droites Figure 58, dont ΔH°_{ads} est la pente de la droite. Sur cette figure,

On remarque une diminution linéaire de $\Delta G^{\circ}_{ads} / T$ en fonction de $\left(\frac{1}{T} \right)$. Cela nous permet

d'obtenir la valeur de $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ qui égale à $-142.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ainsi on peut déterminer Les valeurs de l'entropie standard d'adsorption $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ en utilisant l'équation 8.

Les valeurs de $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ et $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ obtenus par la méthode (3) sont illustré dans le tableau.22.

Le mécanisme probable de l'inhibition de corrosion de l'acier par l'HEAM peut être expliqué par le procédé d'adsorption et par la structure des constituants présents dans l'huile essentielle.

L'adsorption peut être due à la structure des molécules présentes dans l'huile essentielle par l'intermédiaire des atomes d'oxygène sur la surface du métal. Probablement l'adsorption de l'HEAM est faite par (α/β) thujone qui est le composant principal de cette huile.

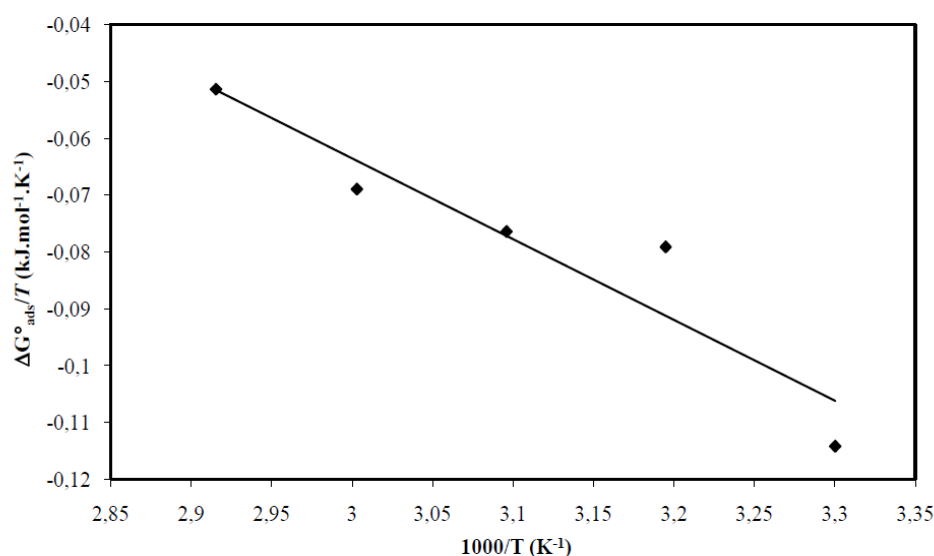


Figure 58 : Relation entre $\Delta G^\circ_{\text{ads}}/T$ et l'inverse de la température

L'huile naturelle contient beaucoup d'autres molécules qui sont capables d'être adsorbé sur la surface de l'acier, comme les composants aromatiques. L'action inhibitrice est peut être due à synergique intermoléculaire des molécules actives de cette huile.

II.2.4- Paramètres cinétique - thermodynamiques de corrosion

Un modèle cinétique-thermodynamique est un autre outil utilisé pour expliquer le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier par cet inhibiteur, dans HCl 1M, pour différentes températures. Les énergies d'activation apparentes (E_a) pour la réaction de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M, en absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAM et à des températures de 30 à 70°C, ont été calculées à partir de l'équation d'Arrhenius (12) [254]:

$$C_R = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

où

E_a est l'énergie d'activation, A: factor pré-exponentiel d'Arrhenius.

R : constante des gaz parfaits, $R = 8,3144621 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T : température en (K).

La température est un paramètre important dans l'étude de la dissolution du métal. La vitesse de corrosion dans les solutions acides, augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la température, car le dégagement d'hydrogène aux potentiels élevés diminue.

Droite d'Arrhenius

Une dépendance de type Arrhenius est observée entre la vitesse de corrosion et la température. Les droites d'Arrhenius, figure 59 nous ont permis de calculer l'énergie d'activation du processus de corrosion (E_a), en absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAM et pour différentes températures ; ces valeurs sont réunies dans le tableau 8. Le mécanisme d'action de l'inhibiteur peut être connu en comparant E_a , à la fois en présence et en absence de l'inhibiteur de corrosion [407].

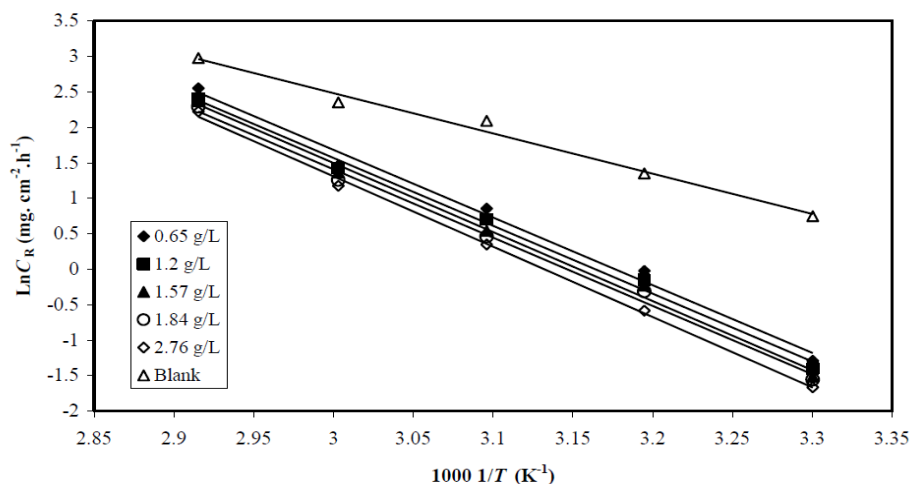


Figure 59 : Droites d'Arrhenius calculées à partir de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAM

❖ Etat de transition

L'enthalpie et l'entropie d'activation ΔH_a et ΔS_a pour le complexe intermédiaire dans l'état de transition de la corrosion de l'acier doux dans le milieu acide chlorhydrique, en absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAM ont été obtenus en appliquant l'équation d'état de transition (13) [284]:

$$C_R = \frac{RT}{hN} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (13)$$

h : constante de Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ joules.seconde.

N : nombre d'Avogadro, $N_A = 6,02214129(27) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

R : constante des gaz parfaits, $R = 8,3144621 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T : température en(K). $-\Delta H_a/R$: Pente de la droite et $(\ln(R/hN) + (\Delta S_a/R))$.ordonnée à l'origine.

Ces deux expressions permettent de calculer les paramètres d'activation, ΔH_a et ΔS_a .

La figure 60 représente l'état de transition de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAM.

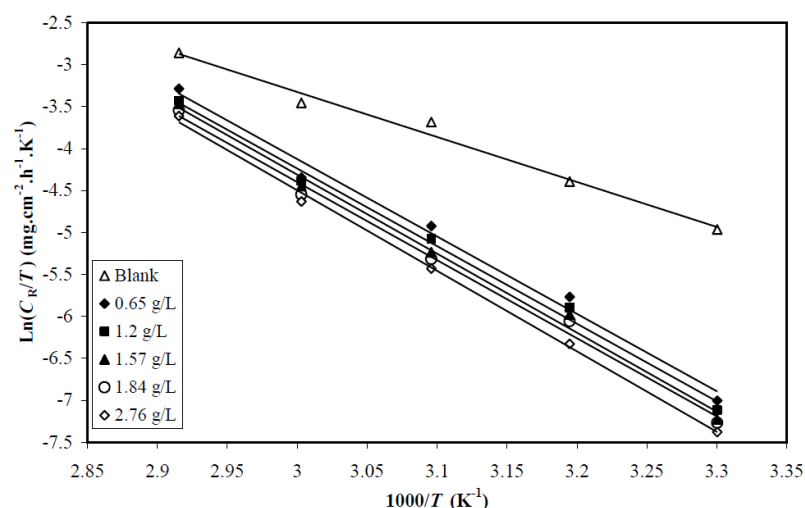


Figure 60 : Etat de transition dans HCl 1M en absence et en présence de l'HEAM

Les paramètres cinétiques-thermodynamiques de la corrosion ΔH_a et ΔS_a sont réunies dans le tableau 21.

Tableau 23 : Paramètres cinétique-thermodynamiques de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de l'HEAM

$C_{inh} \text{ (g/l)}$	Paramètres cinétique-thermodynamiques. (HCl1M)		
	$E_a \text{ (KJ. mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H_a \text{ (KJ .mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S_a \text{ (J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$
Blanc	47,26	44,59	-91,44
0,65	79,31	76,63	-1,96
1,20	79,52	76,85	-2,25
1,57	80,94	78,26	-1,90
1,84	80,08	77,41	1,41
2,76	82,42	79,75	4,04

On constate à partir du tableau 23 que l' E_a augmente avec la concentration de l'HEAM, mais toutes les valeurs d' E_a dans la gamme de la concentration étudiée étaient plus élevées par rapport à celle de la solution sans inhibiteur (blanc). Ce problème peut suggérer qu'il existe une barrière d'énergie plus élevée que celle pour le processus de corrosion dans les solutions inhibées, par conséquent l'adsorption (physique ou chimique) de l'inhibiteur sur la

surface de l'acier est faible [408,409]. Szauer et al. A expliqué que l'augmentation de l'énergie d'activation peut être attribuée à une diminution sensible de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier avec augmentation de la température [410] et donc plus la désorption des molécules d'inhibiteur se produit parce que ces deux processus opposés sont en équilibre. L'augmentation de la vitesse de corrosion est relative à une surface de l'acier plus exposée à l'action de l'acide, en présence de l'inhibiteur [411].

Le signe positif des enthalpies (ΔH_a) reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier doux.

Lorsque les valeurs d' E_a sont légèrement supérieures aux valeurs analogues de (ΔH_a), ceci indique que le processus de corrosion a impliqué une réaction gazeuse, il s'agit de la réaction de dégagement d'hydrogène, associé à une diminution du volume réactionnel total [56]. Pour toutes les concentrations étudiées, la valeur moyenne de la différence $E_a - \Delta H_a$ est autour de $2,67 \text{ kJ mol}^{-1}$, elle correspond à la valeur moyenne de $R.T$ (température ambiante) qui est de $2,68 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ce qui indique que la réaction de corrosion est une réaction monomoléculaire [412], caractérisée par l'équation suivante :

$$E_a - \Delta H_a = RT \quad (14)$$

(ΔS_a) est plus positif en présence de l'inhibiteur étudié (HEAM) par rapport à la solution d'acide libre (blanc). Une telle variation est associée au phénomène du désordre molécules inhibitrices sur la surface de l'acier doux. L'augmentation de l'entropie d'activation en présence de l'inhibiteur indique qu'une augmentation du désordre a lieu en allant des réactifs au complexe activé ce qui conduit à un système moins ordonné. Cette observation est en accord avec les conclusions d'autre chercheur [402,413-415]. Ce problème peut également être expliqué par suite du processus de remplacement des molécules d'eau pendant l'adsorption de la molécule de l'inhibiteur sur la surface de l'acier [416].

III- Résultats de l'étude électrochimique

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire est qu'elle ne rend compte que des étapes les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. En conséquence, nous avons tenté, à l'aide d'une méthode électrochimique non stationnaire basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide en utilisant des huiles des plantes. La connaissance

des variations de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence fournit des indications quant à l'influence des espèces adsorbées et au rôle du transfert de charges sur la vitesse d'une réaction globale de corrosion. Notons que la méthode d'impédance permet d'avoir des renseignements relatifs aux étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution.

III.1- La cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex les mesures stationnaires et pour la spectroscopie d'impédance électrochimique dans une cellule en polyméthacrylate, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'acier comme électrode de travail (ET), le platine comme électrode auxiliaire (contre – électrode) et une électrode au calomel saturé (ECS) comme de référence. L'électrolyte est une solution acide maintenue à 30°C.

III.2- Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)

Dans la méthode potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant, 1 heure pour atteindre cet équilibre. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et contre- électrode de platine. Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage (figure 29) comprenant un potentiostat Solartron SI 1287 piloté par un logiciel d'analyse de la polarisation corrView 2.80 (Scribner Associates, Inc.). L'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier dont la composition est donnée au début du chapitre, est introduite dans un porte échantillon en polytétrafluoréthylène disposé face à la contre électrode de platine. 1 cm² de la surface de l'électrode est en contact avec la solution agitée et désaérée par barbotage l'électrode est en contact avec la solution agitée mécaniquement et désaérée par barbotage d'azote de haute pureté. L'électrode auxiliaire de platine est séparée du compartiment du travail à l'aide d'une paroi de verre fritté pour éviter la contamination par l'oxygène généré à sa surface. Les mesures potentiodynamiques de Tafel ont été numérisées de la zone cathodique à la zone anodique, $E = E_{\text{corr}} \pm 200 \text{ mV}$, avec une vitesse de balayage de 0,5 mV.s⁻¹.

Les courbes de polarisation de l'électrode d'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'HEAM sont représentées par la Fig.54. Les paramètres cinétiques électrochimiques (le potentiel de corrosion(E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}) et la pente cathodique de Tafel (β_c), déterminées à partir de ces expériences par la méthode d'extrapolation [417,418], sont rapportés dans le tableau.24. Les i_{corr} ont été déterminés par extrapolation de Tafel. La courbe de polarisation cathodique, la seule qui produit généralement une région de Tafel mieux définie [419]. Le tableau.24

comprend également le pourcentage d'efficacité d'inhibition, $\eta_{\text{Tafel}}(\%)$, qui a été calculée à partir de l'équation suivante [420]

$$\eta_{\text{tafel}}(\%) = \left(\frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}(i)}}{i_{\text{corr}}} \right) \times 100 \quad (15)$$

Où i_{corr} et $i_{\text{corr}(i)}$ sont les densités de courant de corrosion de l'électrode en acier dans les solutions acides sans et avec inhibiteur, respectivement.

Tableau 24 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentration de l'HEAM pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M obtenus par courbes de polarisation à 30°C.

C_{Inh} (g/L)	$E_{\text{corr vs SCE}}$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	η_{Tafel} (%)
Blank	-451	717	112	—
0.3	-445	492	116	31.4
0.6	-457	191	110	73.4
1.2	-475	132	114	81.6
1.8	-466	125	108	82.6
3.0	-477	77	107	89.3

L'analyse de La figure 61, montre que l'addition de l'HEAM à une solution d'HCl 1M réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène également. Ces résultats indiquent que cet inhibiteur organique a un effet d'inhibition sur les réactions cathodiques et anodiques. Par conséquent, l'HEAM peut être classé comme un inhibiteur de type mixte avec prédominante effet cathodique Figure 61, Tableau. 24.

L'analyse des résultats de Tableau 24 montre que les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration de l'HEAM croît. Il est en est de même pour les vitesses de corrosion, ce qui suggère que le taux de la réduction électrochimique a été retardé en raison de la formation d'une couche barrière sur la surface de l'acier au carbone par adsorption des molécules de l'HEAM.

Les valeurs de (β_c) dans le tableau 24 montrent un léger changement avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, indiquant l'influence de l'inhibiteur sur la cinétique de dégagement d'hydrogène. Le film d'inhibiteur adsorbé sur la surface de l'acier forme une couche barrière sur la surface, qui retarde les réactions électrochimiques en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide HCl), tandis

que le mécanisme de réaction proprement dite reste inchangée [421]. Les valeurs des efficacités d'inhibition, calculées à partir des études de polarisation, montrent la même tendance que ceux obtenus à partir des mesures de perte de poids. L'HEAM présente de bonnes propriétés d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans des solutions d'HCl 1M à 30°C.

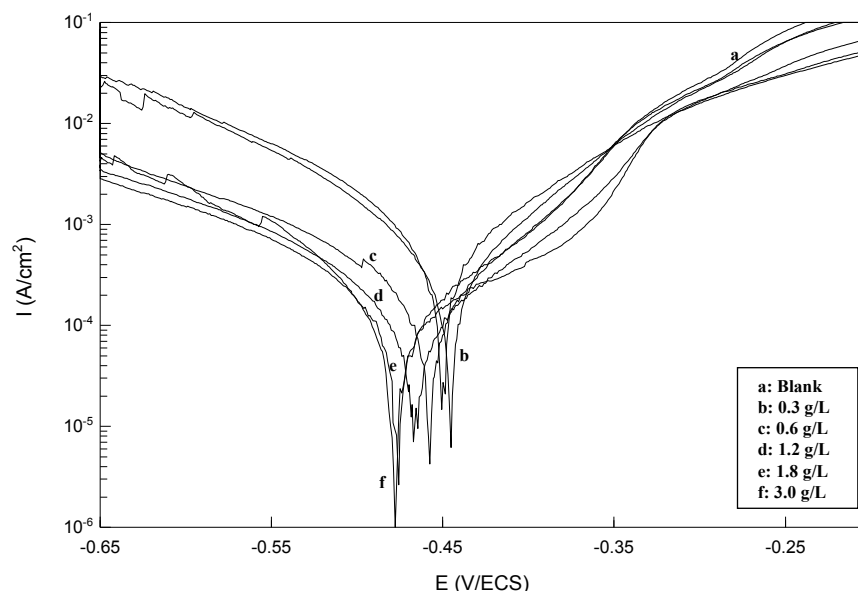


Figure 61 : Les courbes de polarisation pour l'acier au carbone dans HCl 1M contenant différentes concentrations de l'HEAM

IV-Résultats des études spectroscopie d'impédance

Afin d'obtenir une meilleure compréhension de la protection contre la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide chlorhydrique 1M ; une étude détaillée sur cet inhibiteur est effectuée en utilisant une technique d'impédance en courant alternatif.

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées à l'aide d'un système électrochimique (solartron SI 1287 piloté par un logiciel d'analyse zplot 2.80). Les échantillons de dimension 5 cm × 2 cm × 0.3 cm, exposant une surface circulaire de 7,55cm² à la solution, sont utilisés comme électrode de travail. Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée. Les mesures d'impédance sont effectuées, après 6 heures d'immersion en milieu HCl 1M à 30 °C, aéré. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mv crête à crête, à des fréquences comprises entre 10⁵ Hz et 10⁻² Hz.

La figure 62 montre les spectres d'impédance de l'acier au carbone obtenu au potentiel en circuit ouvert après une période d'immersion de 6h dans une solution d'HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAM à 30°C. L'analyse des données révèle que le diagramme d'impédance obtenu avec HCl 1M (Fig.62.a) montre une seule boucle

capacitive à haute fréquence (HF). Une seule boucle capacitive constante se présente au cours du temps dans le diagramme de phase de Bode (fig.62.b).

La même tendance (une boucle capacitive) a également été remarquée pour l'acier au carbone immergé dans HCl 1M contenant différentes concentrations de l'HEAM (Fig.62 a et b).

La forme des boucles capacitives suggère que le transfert de charge accompagne la corrosion de l'acier au carbone [422]. D'autre part, le diamètre des demi-cercles augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration de l'HEAM et par conséquent l'efficacité d'inhibition augmente. Un film protecteur de l' HEAM s'est donc bien auto-assemblé spontanément à la surface du métal après la simple immersion de ce dernier dans la solution contenant les molécules dissoutes de l'inhibiteur. Le film ainsi formée protège efficacement l'acier grâce à son effet de blocage du transfert d'électrons de la surface du métal vers la solution corrosive. Ces diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive principale sous forme de demi-cercle dont le centre est situé au dessous de l'axe des réels. La taille du spectre d'impédance augmente également avec la concentration de l'inhibiteur et la valeur de R_t déterminée à partir de la différence entre la limite basse fréquence et la limite haute fréquence de la partie réelle de l'impédance totale, atteint son maximum à la concentration de 3g/L.

Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière [423]. La fonction de transfert peut être représentée par une résistance R_1 en parallèle avec un condensateur C et en série avec une résistance R_2 :

$$Z(\omega) = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + i\omega C} \quad (16)$$

La fonction de transfert définie par l'équation (46) peut être représentée par le circuit équivalent de la Fig.63.a. Cette fonction de transfert est applicable pour les systèmes homogènes avec une constante de temps lorsque le centre du demi-cercle se trouve sur l'axe des abscisses. En effet, le modèle structural de la Figure.63.a. Est insuffisant dans notre cas.

Ce résultat sera validé par modélisation à l'aide du circuit électrique équivalent (CPE) « Figure.63 .b. », qui traduit l'influence du film formé, sur la corrosion de l'électrode en milieu HCl. Ce film devient en effet plus efficace lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente.

Il est nécessaire de remplacer le condensateur par un élément qui présente une dispersion de fréquence comme l'élément de phase constante (CPE). Cet élément est un outil

généralisé, ce qui peut refléter une répartition exponentielle des paramètres de la réaction électrochimique liée à la barrière énergétique de la charge et du transfert de masse, ainsi que le comportement de l'impédance causée par la structure de la surface de l'acier. Par conséquent, un élément CPE capacitif est utilisé pour obtenir un ajustement plus précis de l'ensemble de données expérimentales. La fonction de l'impédance d'un CPE est définie par l'expression mathématique donnée ci-dessous [424,425]:

$$Z_{CPE} = A^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (17)$$

Où A est un coefficient de proportionnalité, (ω) est la fréquence angulaire (en rad.s⁻¹), i est le nombre imaginaire et n le décalage de phase (n est utilisé pour mesurer l'hétérogénéité de surface) [426]. Le même circuit équivalent se trouve souvent pour décrire l'inhibition de la corrosion avec des composés organiques [427-429]. La simulation des diagrammes de Nyquist et de Bode avec le modèle ci-dessus montre un excellent accord avec les données expérimentales (Fig. 62 a et b).

Ce circuit comprend la résistance de transfert de charges R_{ct} , la résistance de l'électrolyte R_s qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte lorsqu'un courant passe entre l'électrode de travail et celle de référence. Notons que C_{dc} (capacité de double couche) et R_{ct} sont introduites en parallèle pour rendre compte qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche (modification de la répartition des charges électriques à l'interface) et le transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) s'effectuent simultanément.

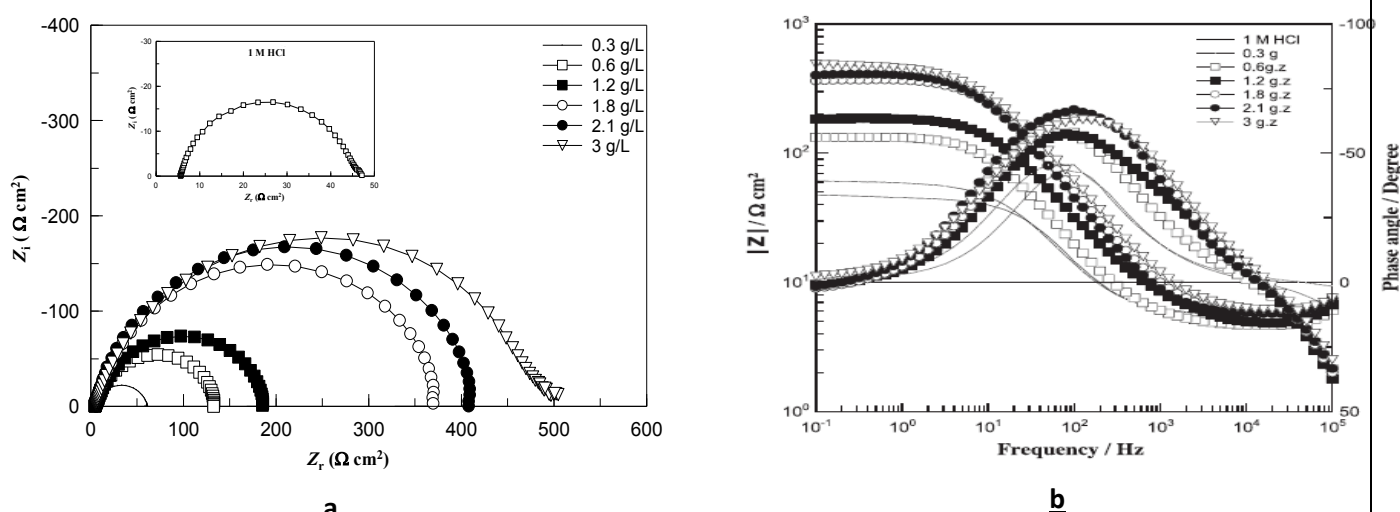


Figure 62 : Diagrammes de Nyquist et de Bode pour l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec L'HEAM après 6h d'immersion à 30°C.

La figure 63 illustre le schéma du circuit électrique équivalent utilisé pour la modélisation de l'interface : acier au carbone/solution d'HCl 1M avec et sans HEAM.

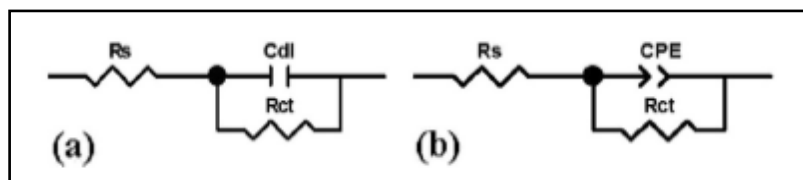


Figure 63 : Circuit électrique équivalent

La figure 63 montre le schéma du circuit électrique équivalent utilisé pour analyser les diagrammes d'impédance, où le condensateur est remplacé par un CPE.

R_{ct} : Résistance de transfert de charge, CPE : Élément à phase constante et R_s : Résistance de la solution.

Il est clair que les paramètres d'impédance mesurées (de Nyquist et de Bode) sont conformes à celles calculées par le modèle de circuit équivalent utilisé. Les paramètres électrochimiques, dont R_s , R_{ct} , A et n , obtenus à partir des données relatives à EIS enregistrés sont répertoriés dans le tableau.25. Dans ce tableau, on donne également les valeurs calculées" la capacité de double couche C_{dc} et la constante de temps de relaxation, (s) selon [430].

$$C_{dc} = \left(A R_{ct}^{1-n} \right)^{1/n} \quad \tau = C_{dc} \cdot R_{ct} \quad (18)$$

L'examen des résultats du tableau.25 indique que la valeur de R_{ct} augmente en présence de l'extrait, dans l'intervalle de concentration étudié, atteignant une valeur maximale de 474,6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 3 g.L⁻¹ tandis que la capacité de double couche C_{dc} diminue d'une manière régulière avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Le changement de R_{ct} et des valeurs de A peut être lié au remplacement progressif des molécules d'eau et d'autres ions initialement adsorbées sur la surface de l'acier par des molécules de l'huile et par conséquent à une diminution du nombre de sites actifs [428].

Ceci peut être confirmé par le fait que les valeurs du facteur n présentent une tendance croissante avec la concentration de l'HEAM (tableau.25). Ce comportement s'explique par la réduction de l'hétérogénéité de surface en raison de l'adsorption de l'inhibiteur au niveau des sites d'adsorption les plus actifs [431]. D'autre part, la valeur calculée du temps constant (τ), obtenus dans le cas de la solution sans inhibiteur est de 0,0056s. Lors de l'augmentation de la concentration de l'HEAM, le temps du procédé d'adsorption devient beaucoup plus élevé : 0,0199s pour 3g.L⁻¹ce qui signifie un lent processus d'adsorption [429]. La diminution simultanée de la capacité de double couche C_{dc} , avec augmentation de la concentration de l'HEAM, indique que Θ (degré de couverture de la surface de l'acier) augmente. En général, la diminution de la C_{dc} est expliquée par une diminution de la constante diélectrique locale et/ou une augmentation de l'épaisseur d'une couche protectrice à la surface de l'électrode,

augmentant donc la résistance à la corrosion de l'acier étudié [429]. Cette tendance est en accord avec le modèle de Helmholtz, donnée par l'équation suivante [432]:

$$C_{dc} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{d} \cdot A \quad (19)$$

Où d est l'épaisseur de la couche protectrice, ε la constante diélectrique de la couche de protection, ε_0 la permittivité du milieu ($8,854 \cdot 10^{-14} \text{F.cm}^{-1}$) et A l'aire de l'électrode.

L'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier a donc pour effet de réduire la constante diélectrique du milieu ε , et/ou d'augmenter l'épaisseur de la double couche électrique.

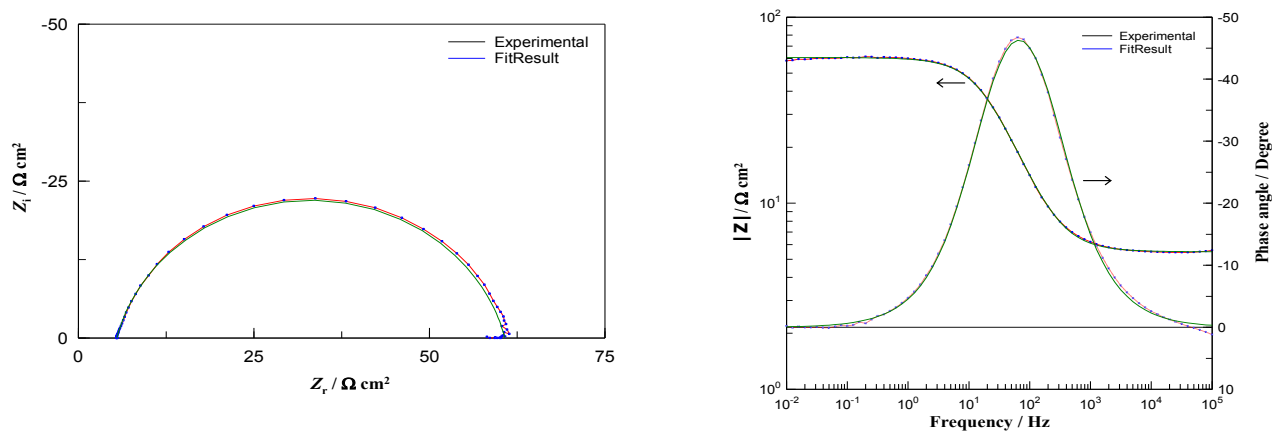


Figure 64 : EIS diagrammes de Nyquist et de Bode pour l'acier au carbone dans HCl 1M pour 3 g/L de l'HEAM, donnés à l'aide de modèles structurels de la figure 62.

L'efficacité d'inhibition η^z (%) est calculée en fonction de R_{ct} , en utilisant l'équation.51, où R_{ct° et R_{ct} sont les valeurs de la résistance de transfert de charge avec et sans inhibiteur [417], respectivement:

$$\eta^z = \left(\frac{\frac{1}{R_{ct^\circ}} - \frac{1}{R_{ct}}}{\frac{1}{R_{ct^\circ}}} \right) \times 100 \quad (20)$$

Il est évident qu'à partir des résultats obtenus, l'HEAM inhibe la corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'HCl 1M à toutes les concentrations utilisées dans cette étude et que η^z (%) augmente de façon continue avec une concentration croissante de l'huile à 30°C (tableau.25). En effet, l'efficacité de la protection augmente avec l'augmentation de la concentration de l'HEAM, l'efficacité maximale, η^z (%) de 91,6% a été atteint à 3g.L.

Tableau 25 : Paramètres d'impédance dans HCl 1M à 30°C.

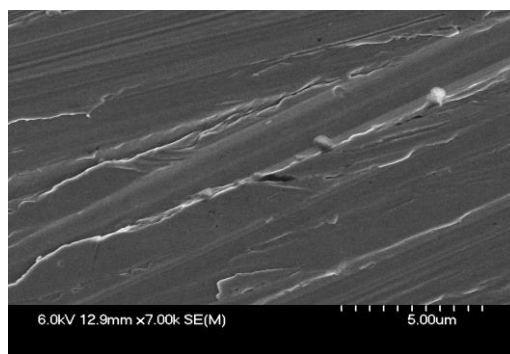
Conc. (g/L)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$10^4 A$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	n	C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	τ (s)	η_z (%)
1 M HCl	5.68 ± 0.04	39.6 ± 0.3	2.64 ± 0.11	0.881 ± 0.006	142.5	0.0056	—
0.3	5.46 ± 0.01	56.1 ± 0.1	2.91 ± 0.03	0.850 ± 0.003	140.7	0.0079	29.3
0.6	4.73 ± 0.03	132.0 ± 0.7	2.07 ± 0.04	0.862 ± 0.003	116.3	0.0153	70.0
1.2	4.97 ± 0.06	188.2 ± 1.7	1.56 ± 0.04	0.860 ± 0.004	78.9	0.0165	78.9
1.8	5.71 ± 0.04	371.5 ± 2.3	0.84 ± 0.02	0.865 ± 0.002	49.1	0.0182	89.3
2.1	5.67 ± 0.03	408.3 ± 1.9	0.77 ± 0.01	0.870 ± 0.002	46.1	0.0188	90.3
3.0	5.95 ± 0.05	474.6 ± 2.7	0.75 ± 0.01	0.852 ± 0.003	41.9	0.0199	91.6

V- Etude des micrographies de la MEB

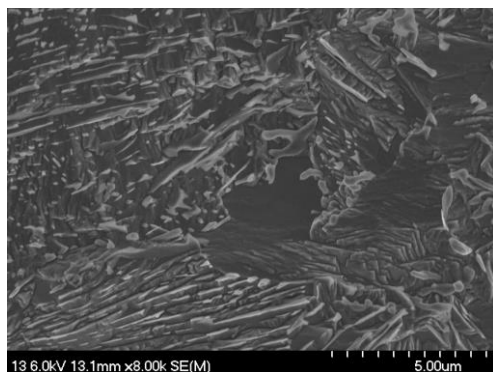
Afin d'établir si l'inhibition est due à la formation d'un film de molécules organique à la surface de l'acier, nous avons étudié la morphologie de cette dernière par microscopie électronique à balayage (M.E.B) sur des images d'électrons secondaires prises avant et après immersion dans l'électrolyte. Cette étude est effectuée en utilisant un microscope électronique à balayage (JEOL-5300, Figure.48). Les observations sont faites à tension accélératrice de 6KV avec dépôt conducteur (or).

Nous remarquons que la surface de l'acier après 6h d'immersion à 30°C a été fortement endommagée en absence de l'HEAM avec augmentation du nombre et de la profondeur des fosses. Cependant, il y a moins de fosses et de fissures observées dans les micrographies, en présence de l'HEAM, Figure 65c, ce qui suggère une formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier.

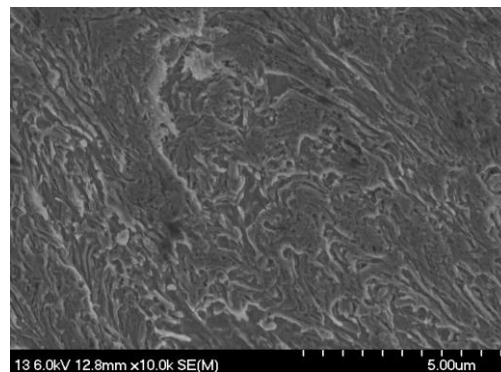
Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier. La performance inhibitrice élevée de cet huile suggère une forte adsorption des molécules de l'HEAM sur la surface du métal en raison de la présence de paires d'électrons libres, d'hétéroatomes (oxygène) et d'orbitales π , ce qui entraîne le blocage des sites actifs et par conséquent la diminution de la vitesse de corrosion. En outre, l'effet inhibitrice de L'HEAM peut être attribuée a la l'effet synergie intermoléculaire des différents constituants actifs présent dans cette huile essentielle.



(a)



(b)



(c)

Figure 65 : Micrographies(MEB) de la surface de l'acier au carbone

(a) : surface métallique après avoir été poli.

(b) : surface métallique après 6h d'immersion dans HCl 1M.

(c) : surface métallique après 6 h d'immersion dans HCl 1 M pour 3 g.L⁻¹ de l'HEAM.

VI - Analyse du film protecteur formé sur la surface de l'acier par spectroscopie des photoélectrons XPS

Pour une meilleure compréhension du mécanisme d'inhibition, nous avons effectué des analyses par spectroscopie des photoélectrons (XPS) sur la surface de l'acier au carbone après six heures d'immersion dans la solution corrosive contenant 3g/l de L'HEAM. Ce dernier est retiré du milieu corrosif, rincé à l'eau distillée puis nettoyé et dégraissé dans l'acétone sous ultrasons et finalement séché. La présence de l'huile essentielle sur la surface de l'acier a été décelée en se basant sur les signaux caractéristiques des atomes (Fe2p, Cl2p, O1s et C1s), figure.66, Les gammes d'énergies des liaisons et la quantification de chaque atome sont résumées dans le tableau 26.

Le spectre de Fe2p observé dans la gamme d'énergie de liaison autour de 711eV (Fe2p_{3/2}) et à 725 eV (Fe2p_{1/2}) caractéristique de Fe³⁺, montrant l'oxydation de la surface de l'acier. L'augmentation du signal de Fe2p conforme l'adsorption et la formation de film sur la surface de l'acier. On a constaté que les pics Fe2p_{3/2} peuvent être déconvolués en trois pics à 706.7, 710.4 et 714.1eV (figure 59.a, tableau 26). Le pic à la flexion inférieure (706,7 eV) est

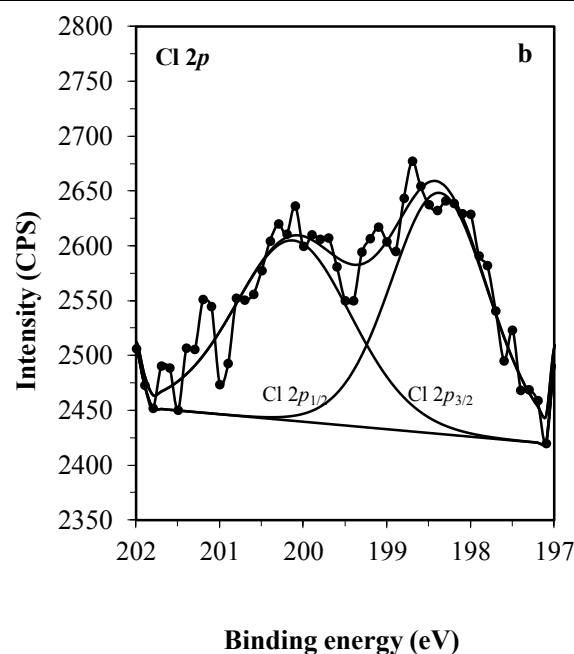
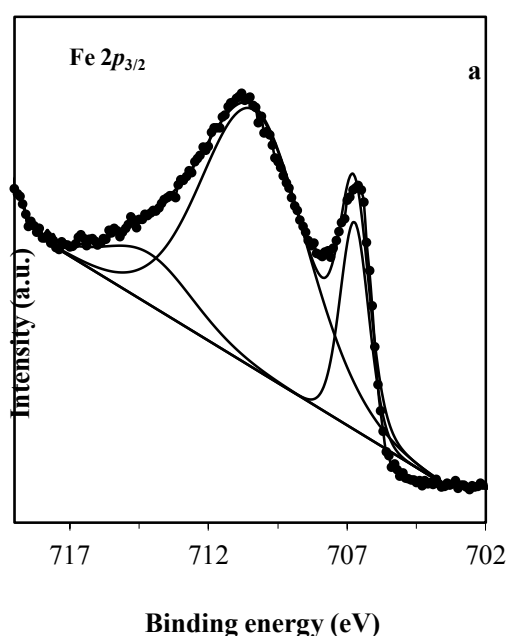
attribuée au fer métallique comme précédemment signalé [433], tandis que celui à 710,4 eV, attribué à Fe^{3+} comme mentionné dans [434], est associée à des oxydes ferriques / des espèces d'hydroxyde tels que Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et FeOOH [435,436]. Le dernier pic à 714,1 eV était partiellement attribué au satellite de Fe (III) [437] et partiellement lié à la présence d'une faible concentration de FeCl_3 sur la surface de l'acier dans l'environnement d'essai [438,439]. En effet, le signal de $\text{Cl}2p$ était observé sur la surface d'acier en présence d'inhibiteur, figure 66.b, Tableau 26, mais la faible intensité du pic de $\text{Cl}2p$ reflète la présence de faible teneur en chlorure sur la surface de l'acier. Le niveau de base du $\text{Cl}2p$ est mieux résolu avec au moins deux doublets divisés en spin-orbite ($\text{Cl}2p_{1/2}$ et $\text{Cl}2p_{3/2}$) [438], avec une énergie de liaison pour $\text{Cl}2p_{3/2}$ à environ de 198,4 eV, figure 66 b. Ce dernier peut être attribué au lien entre Cl-Fe dans FeCl_3 comme mentionné précédemment [438]. Le spectre $\text{O}1s$ pour le carbone d'acier après immersion dans une solution de HCl 1 M contenant de L'HEAM peut être installé en trois pics principaux à 529,7, 531,4 et 532,7 eV, Figure 66.c, tableau 26. Toutefois, il n'est pas possible de séparer les apports d'oxygène (O en carbonyle, liaison C-O, ...) depuis le signal de $\text{O}1s$ [440]. Les deux premiers pics correspondent à l'énergie de liaison des ions O^{2-} et OH^- [441], en accord avec la présence de l'Oxyde de fer / hydroxyde détectée dans le spectre $\text{Fe}2p_{3/2}$. Le troisième pic à 532,7 eV caractéristique de l'oxygène de l'eau adsorbée [442]. Les signaux à 531.4 eV et 532.7 eV peuvent également être attribués à l'oxygène doublement lié au carbone (C=O) et aux liaisons isolées Oxygène ($-\text{O}-$) dans C-O, qui sont présents dans les terpènes oxygénés de AMEO [443,444]. En effet, la contribution la plus importante est le double Oxygène ($=\text{O}$), présent dans différents constituants de L'HEAM tel que Thujone (39,4%), camphre (7,5%), tandis que l'oxygène lié isolément est la forme la moins abondante, présente dans le 1,8-cinéol (6,9%), le terpinén-4-ol (3,2%), t-muurolol (3,9%) , . . . (Tableau 16, figure 50). Leur présence démontre que les molécules de L'HEAM sont adsorbées sur l'acier surface. Ceci est en accord avec la région de C 1s, où les pics des liaisons C-H, C-C, C=C, C-O et C=O ont été obtenues. En effet, le spectre C 1s correspondant peut être déconvolué. En trois composantes à intensités différentes, figure 66.d, tableau 26. La première et la plus intense, à 285,0 eV, est principalement attribuée à la présence des Hydrocarbures contaminants et aux liaisons C-C, C=C et C-H liés aux différents constituants de l'HEAM [445]. La deuxième Composante à 286,4 eV peut être associée à la présence de C-O Et C=O dans les dérivés terpéniques oxygénés de l'HEAM [446]. La dernière composante à une énergie de liaison plus élevée (288,4 eV) peut être également associée à la présence des groupes de type carbonyle et / ou Probablement en raison de l'atome de carbone du C^+-O [447], résultant de la Protonation des molécules de terpène oxygénées dans HCl 1M.

Les résultats XPS fournissent une preuve directe de l'adsorption de L'HEAM sur la surface de l'acier au carbone et confirment les études thermodynamiques.

En outre, la comparaison du rapport de spectre Fe2p_{3/2} pour l'acier au carbone après immersion dans du milieu HCl 1 M Contenant de L'HEAM avec le spectre Fe2p_{3/2} de la surface de l'acier non traité [448], montre que la solution corrosive induit une diminution significative de la quantité de Fe⁰ en faveur des espèces oxydées, spécialement Fe³⁺, indiquant ainsi que l'épaisseur de la couche d'oxyde est en augmentation. En effet, l'ajout de l'Huile d'*Artemisia Mesatlantica* (HEAM) dans la solution corrosive favorise la formation d'une couche stable et insoluble (Fe₂O₃, FeOOH) qui peut réduire la diffusion des ions et améliorer la résistance de l'acier au carbone dans du milieu HCl 1M.

Tableau 26: Les énergies de liaison (eV), l'intensité relative et leur affectation pour les principales lignes de noyau observées pour la surface d'acier au carbone traitée par L'HEAM.

1s		O 1s		Cl 2p		Fe 2p _{3/2}	
Position (eV)	Assignment	Position (eV)	Assignment	Position (eV)	Assignment	Position (eV)	Assignment
285.0 (67.5%)	C–C / C=C / C–H	529.7 (12.3%)	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄	198.4 (52.8%)	Cl 2p _{3/2}	706.7 (15.7%)	Fe ⁰
286.4 (24.7 %)	C–O / C=O	531.4 (45.7%)	FeOOH / >O	200.1 (47.2%)	Cl 2p _{1/2}	710.4 (72.2%)	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄ / FeOOH
288.4 (7.8 %)	C=O / C ⁺ –O	532.7 (42%)	Adsorbed H ₂ O / C=O	—	—	714.1 (12.1%)	FeCl ₃ / Satellite of Fe(III)



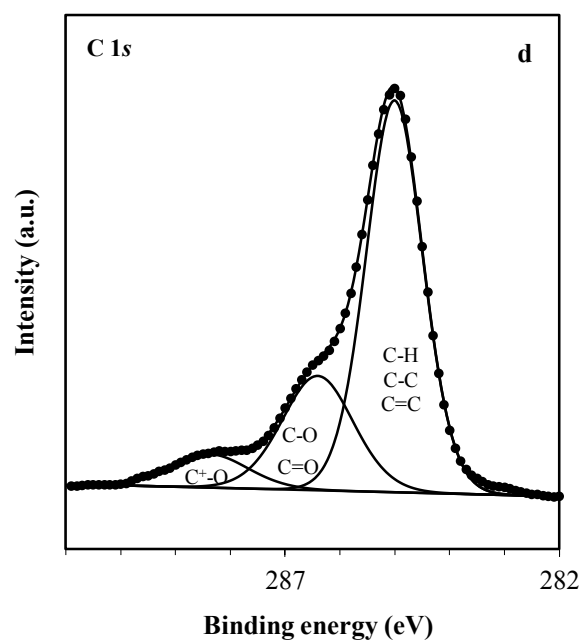
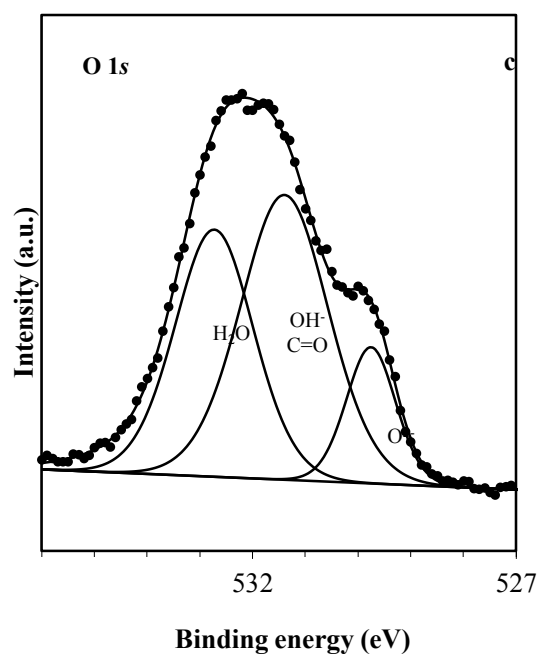


Figure 66 : Spectre XPS de Fe 2p_{3/2}, Cl 2p, O 1s et C 1s pour la surface de l'acier exposée à la solution (3g/l + HCl 1M) pendant 8h à 30°C

Conclusion

Dans HCl 1M, l'efficacité d'inhibition de l'HEAM, augmente lorsque la concentration de l'huile augmente est atteint 92% pour 3g/L au bout de 6 heures d'immersion.

Les données thermodynamiques et cinétique-thermodynamiques, pour l'adsorption de cet inhibiteur, nous ont permis de suggérer un mécanisme d'adsorption physique.

L'huile essentielle de l'*Artimisia Mesatlontica* (HEAM) présente de bonnes propriétés d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans des solutions d'HCl 1M à 30°C. Comme prévu, l'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de l'HEAM, et un maximum d'IE(%) d'environ 91 % est obtenu à 3,0 g.L-1. Les efficacités d'inhibition de la corrosion déterminées par la perte de poids, l'impédance en courant alternatif et les méthodes de polarisation sont en bon accord. Les spectres EIS sont bien décrits par un modèle structurel relativement simple ne comportant qu'une seule constante du temps. Il se compose d'une résistance de transfert de charge R_{ct} en parallèle avec la capacité de double couche, qui est distribuée et par conséquent élément de phase modélisé constant. Les paramètres structuraux calculés montrent une augmentation des valeurs obtenues du R_{ct} et une diminution de la capacitance C_{dl} , avec une augmentation de la concentration de l'HEAM. Il est suggéré d'attribuer ce comportement à l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'adsorption à la surface de l'acier. Les données de polarisation de Tafel montrent que l'HEAM agit comme un inhibiteur de type mixte en milieu HCl 1M. L'adsorption de l'huile est bien décrite par l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La valeur calculée de ΔG°_{ads} révèle que le mécanisme d'adsorption de ce composé sur la surface de l'acier au carbone dans une solution d'HCl 1M est principalement due à une physisorption.

L'étude de la morphologie de la surface de l'acier par MEB montre l'existence d'un dépôt adhérent stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal.

L'examen des spectres XPS confirmé l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone et montre aussi que le film protecteur est constitué par une couche stable d'oxyde de fer /hydroxyde dans laquelle les molécules de l'huile essentielle d'*Artemisia Mesatlontica* (HEAM), bloquant les sites actifs de la surface d'acier.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER DOUX PAR HUILE DE L'ARTIMISIA HERBA ALBA EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE 1M ET SULFIRIQUE 0.5M

Introduction

Au Maroc, la mise en œuvre de l'armoise blanche intéresse plus d'un secteur. Le pastoralisme des grands parcours y trouve un pâturage irremplaçable. Son essence destinée à l'industrie de cosmétologie et de la parfumerie, est exploitée industriellement au Maroc depuis une trentaine d'années. L'huile essentielle de cet aromate est largement connue sur le marché international.

Au Maroc, une seule voie d'exploitation industrielle d'armoise blanche est actuellement utilisée, la production d'HE pour la parfumerie de haute gamme. La consommation du marché local sous forme d'herboristerie restera significative devant la première forme de valorisation industrielle.

L'armoise blanche de Maroc est une véritable mine de molécules naturelles intéressantes.

La davanone par exemple est un produit très intéressant sur le marché international. Elle rentre particulièrement dans la formulation d'arômes pour l'industrie du tabac. La davanone est également utilisée dans la composition des divers arômes pour la charcuterie et d'autres produits.

Les huiles essentielles d'armoise sont extraites à partir de l'espèce *Artemisia herba alba* Asso. Cette espèce pousse spontanément au Maroc sous des climats arides à semi-arides. L'armoise blanche possède une grande renommée dans la médecine traditionnelle. Toutefois, plusieurs auteurs mentionnent des effets néfastes imputables à la présence de β -thujone dans l'HE.

Dans le présent travail, la composition chimique de l'huile essentielle de l'*Artemisia herba alba* (HEAH) est identifiée par CG et CG-SM. Ensuite, les performances d'inhibition d'HEAH ont été évaluées par la mesure de la perte de poids et méthode électrochimique (courbe de polarisation) à différentes températures (298 à 333 K) et déterminer les paramètres thermodynamiques d'adsorption et les processus d'activation ont été calculées et discutées.

A. MATERIELS ET METHODES

I- Composition de l'acier.

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier doux, avec une composition chimique (en% en poids) donné dans le Tableau 27. Les échantillons d'acier ont été prétraités avant les expériences, avec du papier abrasif de granulométrie (400, 600, 1200 et 1500) ; puis rincés avec de l'eau distillée, dégraissés par immersion dans un bain d'acétone pendant 5 minutes, lavés à nouveau avec de l'eau bidistillée, puis séchés à température ambiante avant l'utilisation.

Tableau 27 : Composition chimique de l'acier doux

Eléments	C	Si	Mn	p	Al	S	Fe
Teneur (%)	0.21	0.38	0.05	0.09	0.01	0.05	99.21

II- Préparation des solutions corrosives

Les solutions agressives qui constituent les milieux d'étude sont des solutions d'acide chlorhydrique 1M préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%); H_2SO_4 0,5M préparée à partir d'une solution commerciale d'acide sulfurique (98%) en utilisant de l'eau distillée.

III- Préparation de l'huile essentielle de l'armoise

Les parties aériennes de deux échantillons de l'Armoise pris à des endroits différents, ont été récupérés au mois de mai 2015 dans la région de Boulmane (Maroc). Un échantillon de cette plante est déposé au département de botanique à l'IAVH. Le matériel végétal séché a été stocké dans le laboratoire à la température ambiante (298K) et à l'ombre avant l'extraction.

* Procédure d'hydrodistillation

L'extraction de l'huile essentielle de l'armoise à partir des deux échantillons, a été menée par hydrodistillation à l'aide d'un appareil de type Clevenger (Figure 60). La couleur des huiles récupérées sont vertes et le rendement de distillation est de 2,4% (V/W). Les huiles essentielles obtenues sont séchées sur sulfate de sodium puis conservées à 5°C dans un flacon opaque avant analyse.



Figure 67 : le montage de distillation utilisé: appareil de Clevenger.

IV- Chromatographie en phase gazeuse (GC/FID)

Les huiles essentielles ont été étudiées en utilisant un appareil de chromatographie en phase gazeuse Perkin Elmer Autosystem (Walton, MA, USA) équipé d'un injecteur et de deux détecteurs d'ionisation de flamme. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau 28.

Tableau 28 : Condition de la chromatographie en phase gazeuse

CPG	Conditions
Chromatographe	Perkin Elmer Autosystem
Détecteur	FID (Détecteur à ionisation de flamme)
Colonne	60m × 0,22mm, film thickness 0,25 µm Rtx-1 (polydimethylsiloxane) Rtx-wax (polyethylene glycol)
Température de l'injecteur	280° C
Température du détecteur	280° C
Programme de température	60 à 230 K Avec 2°C /min puis reste isotherme à 230°C Pendant 35min.
Type d'injection	Split
Volume d'injection	0,2 µl
Gaz porteur	He
Débit du gaz vecteur	1ml/min

V- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse

Les huiles essentielle sont étudié avec un appareil Perkin Elmer TurboMass Quadripole Detector, directement couplé à une chromatographie en phase gazeuse Perkin Elmer Autosystem XL équipé deux colonne, une Rtx-1 et une Rtx-Wax. Les conditions de la chromatographie en phase gazeuse, sont similaires à celle décrite ci-dessus (tableau 29).

Tableau 29 : Condition de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse

CPG-SM	Conditions
Chromatographe	Perkin Elmer TurboMass Quadripole
Détecteur	HP 5972
Colonne	60 m × 0.22mm, film thickness 0,25 µm Rtx-1 (polydimethylsiloxane) Rtx-wax (polyethylene glycol)
Température de l'injecteur	280°C
Température du détecteur	280°C
Programme de Température	60°C à 230°C avec 2°C /min puis reste isotherme à 230°C pendant 35min.
Type d'injection	Split
Volume d'injection	0.2 µl
Gaz porteur	Hélium
Débit du gaz porteur	1 ml/min
Energie d'ionisation	70 eV

VI-Identification des composés

L'identification des composés est basé sur :

- 1- La comparaison des temps de rétention obtenus en chromatographie en phase gazeuse des phases polaire (*RI p*) et apolaire (*RI a*) avec les temps de rétention de composés authentiques ou en se basant sur la base de données de la littérature (*RT l*).
- 2- La comparaison des masses obtenues avec les bases de données de différentes librairies spectrales.

VII- Mesures gravimétriques

Les mesures gravimétriques ont été effectuées avec un temps d'immersion de 6 h à température ambiante (25±1°C), en utilisant une balance analytique de précision (±0,1mg). Les échantillons d'acier utilisés sont de forme rectangulaire, de dimension (longueur : 3cm,

largeur : 1cm et l'épaisseur : 0,1cm). Les essais gravimétriques ont été réalisés dans des flacons en verre à vis de 50 ml, contenant la solution d'essai désaérée. Après une période d'immersion de 6h, les échantillons d'acier ont été retirés, séchés avec du papier absorbant, nettoyés à l'aide d'une brosse, puis pesés de nouveau. Les expériences ont été réalisées 2 fois. Pour chaque cas, la valeur moyenne de la perte de poids est calculée.

VIII- Mesures électrochimiques

Avant chaque mesure électrochimique le protocole suivant a été utilisé dans l'ordre chronologique :

1/ Préparation de la solution inhibitrice.

2/ Suivi du potentiel de corrosion (1heures est nécessaire pour atteindre l'équilibre).

3/ Courbes courant-tension : Les courbes de polarisation ont également été obtenues pour différentes concentrations, différentes températures et des temps d'immersion variables pour l'électrode de travail. Les branches anodiques et cathodiques ont été obtenues de - 0,800V /ECS à + 0,800 V/ECS consécutivement, avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/sec.

Dans cette étude, toutes les mesures électrochimiques sont effectuées à température ambiante et réalisées au moins deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité des essais. Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat, mené d'une cellule classique en verre pyrex à trois électrodes (Figure.29). Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

Les mesures potentiodynamiques de polarisation ont été effectuées dans une cellule cylindrique classique en verre Pyrex à trois électrodes :

- ✓ Une électrode de travail : l'échantillon d'acier au carbone.
- ✓ Une contre-électrode : une électrode de platine.
- ✓ Une électrode de référence : une électrode au calomel saturé (SCE).

L'électrode de travail (WE) en forme de disque coupé à partir de l'acier à une surface géométrique de 1cm² est intégrée dans le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Un capillaire fine a été placé près de l'électrode de travail pour minimiser la chute d'IR.

Toutes les solutions d'essai étaient désaérées dans la cellule en utilisant de l'azote pur pendant 10 min avant l'expérience. Au cours de chaque expérience, la solution d'essai a été mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique et le barbotage de gaz a été maintenu.

Avant chaque expérience de Tafel, l'électrode d'acier au carbone a été pré-polarisée à 800 mVSCE pendant 10 minutes. L'électrode de travail va se corroder librement et son

potentiel de repos (OCP) a été enregistré en fonction du temps, jusqu'à 30min, le temps nécessaire pour atteindre une valeur du potentiel quasi-stationnaire en circuit ouvert. Cet état d'équilibre d'OCP correspond au potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'électrode de travail.

Les mesures potentiodynamiques de Tafel ont été numérisées de la zone cathodique à la zone anodique ; $E = E_{\text{corr}} \pm 800 \text{ mV}$, avec une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$. Les données de Tafel ont été analysées et ajustées en utilisant le logiciel de la polarisation VoltMaster 4.0. La température est contrôlée thermostatiquement.

B. RESULTAT ET DISCUSSION

I- Etude de l'Effet de l'addition l'huile essentielle d'*Artemisia herba alba* sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide Chlorhydrique 1 M.

I.1- Composition chimique de l'huile essentielle de l'*Artemisia herba alba*.

L'analyse chimique de l'huile essentielle d'*Artemisia herba alba* a été réalisée par CG/FID et par CG/SM équipées de deux colonnes, une apolaire (Rtx -1) et une polaire (RTx-Wax). Les constituants sont identifiés par comparaison de leur spectre de masse et leur temps de rétention (RI s) avec notre librairie.

Leur temps de rétention (RI a et RI p) et leur pourcentages sont résumés dans le tableau 30 où tous les composés sont rangés dans l'ordre d'élution sur une colonne apolaire (Rtx-1).

L'analyse de L'huiles essentielles a conduit à l'identification de 29 produits chimiques représentant 98,4% de l'ensemble des constituants de la plante. Cette huile est caractérisée par une forte présence des monoterpènes oxygénés (70,2%) répartis en monoterpènes hydrocarbonés (26,6%). Les sesquiterpènes hydrocarbonés et sesquiterpène oxygénés, ils représentent seulement (1,6%).

Le produit majoritaire de cette huile essentielle est Le 1,8-cinéole (35,6%). D'autres molécules sont présentes dans des proportions différentes à savoir :

le camphre(24,1%), L' α pinène (11,6 %), Le camphène (4,9 %), Le β pinène(4,1%), L' γ terpinène(0,2%), α -Thujène (0,1 %), Borneol (3,6 %), terpinen-4-ol (0,8 %), α -terpineol (2,9 %), Tricyclène (0,2 %), 1-Octen-3-ol (0,2 %), Myrcène (0,8 %), Yomogi alcool (0,1 %), p-Cymène (1,8 %), Limonène (1,8 %), Terpinolène (0,1 %), α -Thujone (1,1 %), Linalol (1,4 %), β -Thujone (0,4 %), δ -Terpineol (0,5 %), Terpinen-4-ol (0,8 %), α -Terpineol (2,9 %), Bornylacetate (0,5 %), E-Caryophyllène (1,2 %), α -Humulène (0,4 %).

Il convient de noter que plusieurs des études ont été publiées sur la composition chimique de l'HEAH dans le bassin méditerranéen. L'étude réalisée par Boutkhil et al. sur les régions d'Oujda et d'Errachidia ont montré que la composition de l'HEAH d'Oujda était riche

en α -thujone (46,75%), la β -thujone (21,17%) et le camphre (8,41%), l'huile essentielle d'Errachidia était riche en camphre (17,79%), l' α -thujone (17,27%), le cis-chrysanthényle acétate (10,9%), la β -thujone (9,91%), la davanone (6,65%), le chrysanthène (6,37%) et l'eucalyptol (4,98%), et la différence observée dans la composition chimique de l'HEAH pour le même pays peut être expliquée par les techniques utilisées pour l'extraction.

Tableau 30 : Composition de l'huile essentielle d'*Artemisia herba alba*.

N°	Composés	Ir (apol)	Ir (pol)	HE %
1	Tricyclene	921	1011	0.2
2	α -Thujene	923	1024	0.1
3	α -Pinene	933	1024	11.6
4	Camphene	945	1069	4.9
5	1-Octen-3-ol	962	1441	0.2
6	β -Pinene	972	1112	4.1
7	Myrcene	982	1132	0.8
8	Yomogi alcool	985	1391	0.1
9	p-Cymene	1013	1268	1.8
10	1,8-Cineole	1023	1212	35.6
11	Limonene		1202	1.8
12	γ -Terpinene	1049	1243	0.2
13	Terpinolene	1080	1281	0.1
14	α -Thujone	1085	1394	1.1
15	Linalol	1088	1538	1.4
16	β -Thujone	1099	1434	0.4
17	Camphor	1126	1510	24.1
18	δ -Terpineol	1149	1659	0.5
19	Borneol	1152	1689	3.6
20	Terpinen-4-ol	1163	1591	0.8
21	α -Terpineol	1174	1685	2.9
22	Bornylacetate	1270	1573	0.5
23	E-Caryophyllene	1417	1591	1.2
24	α -Humulene	1450	1661	0.4
TOTAL				98.4

RI_a = indices de rétention sur la colonne apolaire (Rtx-1)

RI_p = indices de rétention sur la colonne polaire (Rtx-Wax)

I.2- Résultats de l'étude gravimétrique

Les mesures de la perte de poids ont été menées dans des flacons en verre à vis avec bouchons contenant 50 ml d'une solution d'HCl 1M, avec et sans ajout de différentes concentrations de l'HEAH à la température de 25°C pour un temps d'immersion de 6 heures. Les plaques d'acier au carbone sont retirées du bain marie au bout de 6h, rincées avec de l'eau bidistillée, lavées avec de l'acétone, séchées et pesées. Les expériences ont été réalisées trois fois et la valeur moyenne de la perte de poids a été notée.

I.2.1- Effet de la concentration de l'HEAH sur les paramètres de la corrosion à 25°C dans un milieu chlorhydrique 1M.

L'effet de l'addition de différentes concentrations de l'huile essentielle de l'Atémisia herba alba (l'HEAH) sur la corrosion de l'acier doux dans une solution d'HCl 1M a été étudié par les mesures de perte de poids à 25°C. La même étude a été réalisée dans une gamme de température de 30 à 70°C, après 6 h d'immersion. Pour chaque concentration, la valeur moyenne de la vitesse de corrosion (C_R) ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) a été déterminée et l'efficacité de l'inhibiteur, $\eta(\%)$ a été calculée en utilisant les équations (1) et (2) :

$$C_R = \frac{\Delta m}{S.t} = \frac{W_b - W_a}{S.t} \quad (1) \quad ; \quad \eta(\%) = \left(\frac{C_{R0} - C_{Rinh}}{C_{R0}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Avec Δm : perte de masse (mg), S : surface de la plaque d'acier (cm^2), t: temps d'immersion (h), C_{R0} et C_{Rinh} : vitesses de corrosion avant et après immersion.

Les valeurs de l'efficacité d'inhibition, $\eta(\%)$, et de la vitesse de corrosion (C_R) obtenues à partir de la méthode de perte de poids à différentes concentrations de l'HEAH et à 25°C, sont résumées dans le tableau 31. Il est clair que l'HEAH inhibe la corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'HCl 1M, pour toutes les concentrations utilisées dans cette étude. Le taux de corrosion (C_R) diminue constamment avec l'augmentation de la concentration de l'extrait à 25°C. L'efficacité d'inhibition maximale a atteint 89 % pour une concentration de 2,76 g.l⁻¹ en inhibiteur. Ce comportement est en bon accord avec les résultats des études précédentes qui utilisent les huiles de plantes dans l'inhibition de la corrosion de l'acier doux [449,450].

Tableau 31 : Efficacité d'inhibition et vitesse de corrosion en présence de l'huile de L'HEAH a 25 °C dans HCl 1M

Inhibiteur	C (g/l)	Δm (mg)	η %	C_R ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
Blanc	0	37.3	-	1.036
HEAH	0.65	7.6	80	0.211
	1.20	5.7	85	0.158
	1.57	5.1	86	0.142
	1.84	4.7	87	0.131
	2.76	4.2	89	0.117

Les résultats du tableau.31 montrent que l'augmentation de l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M, au bout de 6 heures d'immersion s'accompagne de la diminution de la vitesse de corrosion, lorsqu'on augmente la concentration de l'HEAH. Ces résultats sont attribués à la couverture de la surface de l'acier par les molécules de

l'inhibiteur. Il y a formation d'une barrière protectrice à la surface de l'acier empêchant l'attaque de ce dernier.

La figure 68 représente la variation de la vitesse de corrosion (C_R) et La figure 69 représente la variation de l'efficacité ($\eta\%$) en fonction de la concentration de l'HEAH.

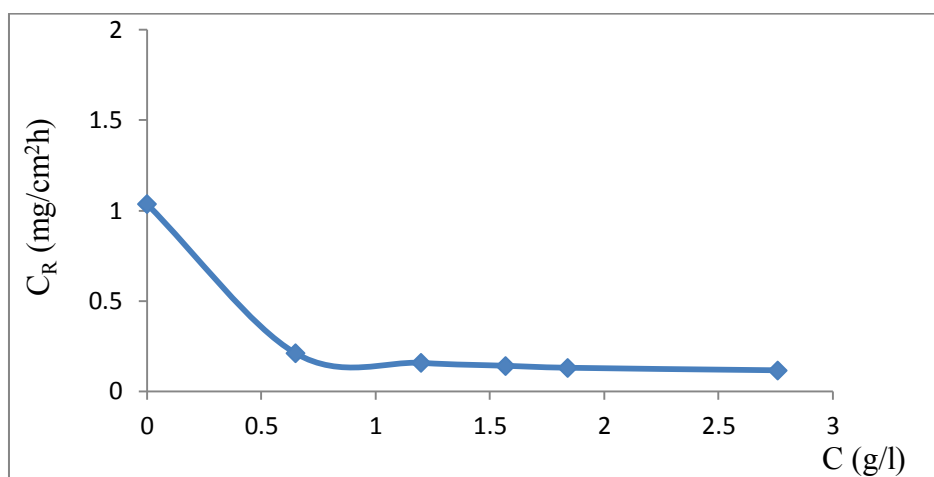


Figure 68 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de L'HEAH.L dans HCl 1M à 25°C et pour un temps d'immersion de 6 heures.

L'huile est considérée comme un excellent inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide par rapport aux autres huiles des plantes, précédemment mentionnés.

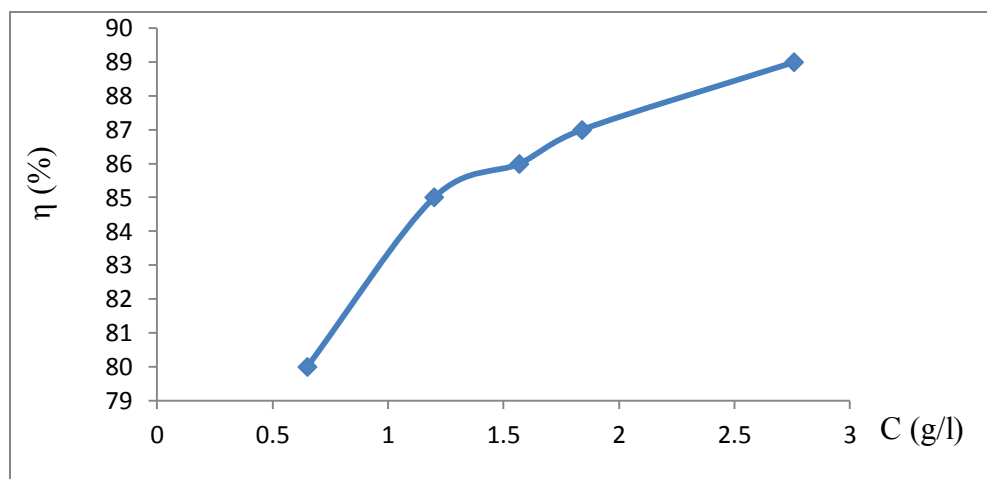


Figure 69 : Variation de l'efficacité de corrosion en fonction de la concentration de L'HEAH.L dans HCl 1M à 25°C et pour un temps d'immersion de 6 heures.

Il ressort de la figure 69, que le taux d'inhibition augmente avec la concentration de l'extrait, ceci est attribué à la formation d'une barrière protectrice à la surface de l'acier, réduisant la dissolution du métal.

I.2.2- Etude de l'isotherme d'adsorption à 25°C

La variation de $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration de l'HEAH à 25°C est illustré par la figure 70. La courbe de variation de cette équation est une droite qui obéit au modèle de Langmuir.

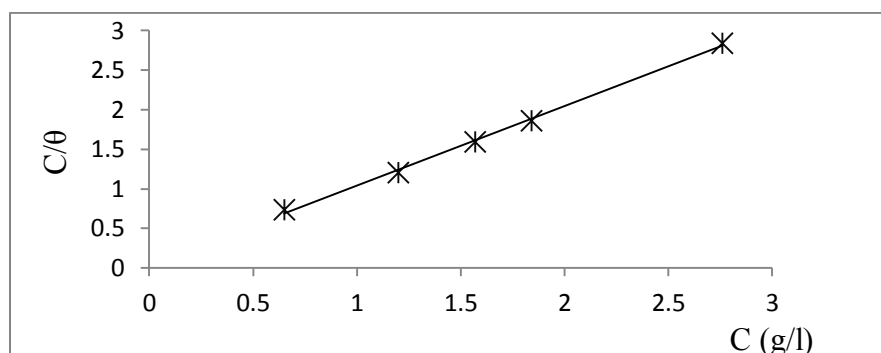


Figure 70 : Modèle de l'isotherme de Langmuir C_{inh}/θ en fonction de C_{inh} à 25°C.

En outre, le modèle cinétique thermodynamique d'El-Awady et al est bien adapté aux données expérimentales de l'acier doux, en présence de différentes concentrations de l'HEAH dans HCl. Ce modèle est donné par la figure 71.

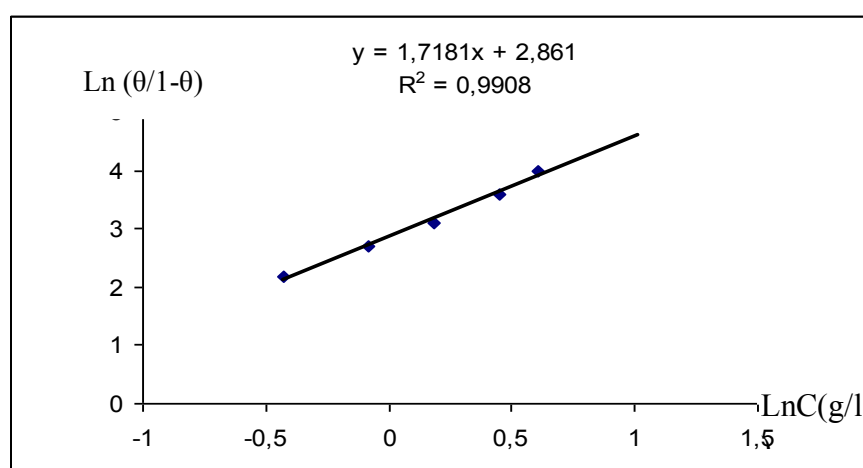


Figure 71 : modèle de l'Isotherme d'adsorption d'El-Awady de l'HEAH sur la surface de l'acier doux dans HCl 1 M à différentes températures.

La relation de l'isotherme d'adsorption est représentée par l'équation suivante :

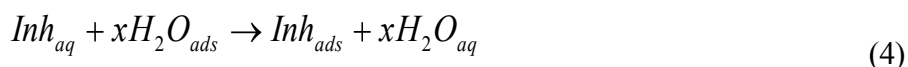
$$\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \ln K' + y \log C \quad (3)$$

Où (y) est le nombre de molécules inhibitrices occupant un site actif ; $K = K' (1/y)$ et $(1/y)$ est le nombre de molécules d'eau adsorbées remplacées par une molécule de l'inhibiteur organique.

L'application de l'équation cinétique thermodynamique donne une ligne droite avec une pente (y) et une ordonnée à l'origine ($\log K'$).

I.2.3- Etude des isothermes d'adsorption de 30 à 70°C

Dans les milieux acides, les inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux afin d'intervenir dans les procédés de réaction de corrosion pour réduire la vitesse de corrosion. Le phénomène d'adsorption est effectué selon l'équation:



Quand l'équilibre du procédé décrit dans l'équation (4) est atteint, il est possible d'obtenir différentes expressions des isothermes d'adsorption.

Dans les solutions aqueuses acides, les molécules de l'extrait existent soit sous forme de molécules neutres, soit sous forme de molécules protonées (cations), comme il a été mentionné précédemment. Par conséquent, deux modes d'adsorption sont généralement considérés sur la surface du métal. Dans un premier temps, les molécules neutres peuvent être adsorbées sur la surface de l'acier doux par l'intermédiaire d'un mécanisme de chimisorption, impliquant le déplacement des molécules d'eau à partir de la surface de l'acier doux et le partage des électrons entre les hétéroatomes de l'inhibiteur et le fer. Dans le second mode, il est bien connu que la surface de l'acier porte des charges positives dans une solution acide. Il est alors difficile pour les espèces protonées de s'approcher de la surface de l'acier chargée positivement du fait des répulsions électrostatique qui vont se produire, il s'agit d'une Physisorption.

* Paramètres thermodynamiques de l'adsorption

Le degré de couverture de la surface (θ) peut être tracé en fonction de la concentration de l'inhibiteur. La figure.72 montre que le modèle d'adsorption choisi est celui de Langmuir dont l'expression mathématique est donnée par l'équation suivante, citée précédemment [451] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Avec} \quad K_{ads} = \frac{1}{C_{H_2O}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^\circ}{RT}\right) \quad (5)$$

C : concentration de l'inhibiteur, K : constante d'équilibre d'adsorption; θ : degré de couverture de la surface et ΔG_{ads}° : l'énergie libre standard d'adsorption.

D'après la figure 72, on remarque que le rapport $\frac{C_{inh}}{\theta}$ varie linéairement avec la concentration C_{inh} , avec toutes les températures.

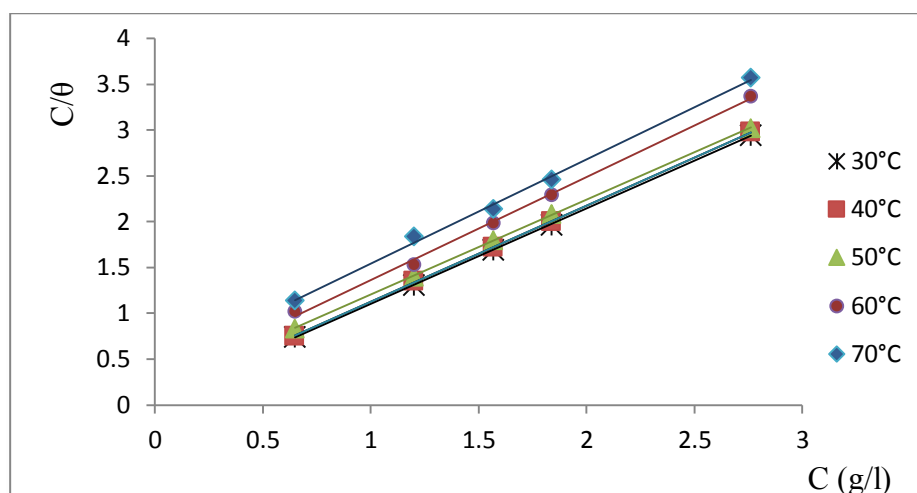


Figure 72 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de l'HEAH à différentes température.

L'étude est détaillée pour l'huile de l'armoise à différentes températures en milieu chlorhydriques 1 M, le coefficient de corrélation R^2 a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable. On constate que les coefficients de corrélations linéaires sont proches à 1 et toutes les valeurs de pentes sont voisines à 1. Ces inhibiteurs suivent le modèle d'adsorption de LANGMUIR (Tableau 32).

Tableau 32 : Paramètres de Kads d'adsorption pour HEAH dans HCl 1 M obtenus à partir de Langmuir isotherme d'adsorption à des températures différentes

T (°C)	Paramètres d'adsorption (HCl)		
	pente	$K_{ads}(g^{-1}.l)$	r^2
30	1,0	15,9	0,9999
40	1,0	13,26	0,9999
50	1,0	6,07	0,9999
60	1,1	4,21	0,9978
70	1,1	2,48	0,9972

Le modèle thermodynamique est un autre outil pour expliquer le mécanisme d'inhibition de la corrosion par cet inhibiteur.

Les valeurs de ΔG°_{ads} à toutes les températures étudiées peuvent être calculées à partir de l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(C_{H_2O} \cdot K_{ads}) \quad (6)$$

Dans cette équation on utilise C_{H_2O} en g/L(103g/L), K_{ads} en L/g, donc l'unité de ΔG°_{ads} d'adsorption dépend uniquement du facteur R.T (kJ.mol⁻¹). Les valeurs obtenues de ΔG°_{ads} et K_{ads} sont réunies dans le tableau 33.

ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} sont obtenues à partir de l'équation suivante [452]:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (7)$$

Tableau 33 : Variation de K_{ads} et ΔG°_{ads} en fonction de T(°C) dans HCl 1M

T(K)	Pente	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption (HCl)		
		$K_{ads}(g^{-1}.l)$	ΔG°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	r^2
303	1,0	15,9	-24,37	0,9999
313	1,0	13,26	-24,70	0,9999
323	1,0	6,07	-23,39	0,9999
333	1,1	4,21	-23,10	0,9978
343	1,1	2,48	-22,29	0,9972

La figure 73 montre la variation de ΔG°_{ads} en fonction de T. La droite obtenue a pour pente ΔS°_{ads} , alors que ΔH°_{ads} est son ordonnée à l'origine.

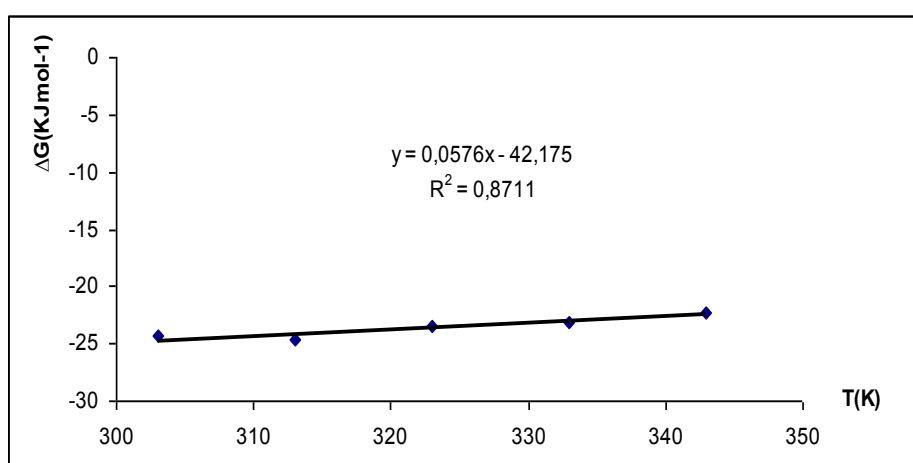


Figure 73 : Variation de ΔG°_{ads} en fonction de la température dans HCl 1M

Les paramètres d'adsorption rassemblés dans le tableau.34, permettent de clarifier l'interaction des composés de l'extrait naturel avec la surface métallique. En général, deux types d'adsorption peuvent être envisagées : une adsorption physique ou une adsorption chimique, et parfois les deux en même temps.

Tableau 34 : Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption de l'HEAH sur la surface de L'acier doux dans HCl 1M à différentes températures

Température (K)	<i>Paramètres thermodynamiques de l'adsorption (HCl)</i>		
	HCl		
	ΔG_{ads}^0 kJ.mol ⁻¹	ΔH_{ads}^0 kJ.mol ⁻¹	ΔS_{ads}^0 kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹
303	-24,37	-42,175	-0,059
313	-24,70	-42,175	-0,056
323	-23,39	-42,175	-0,058
333	-23,10	-42,175	-0,057
343	-22,29	-42,175	-0,058

Les valeurs négative de ΔG_{ads}^0 indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}^0 voisines de -20KJ.mol⁻¹ ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40KJ.mol⁻¹ ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [453,454]. Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées sont voisines à -20KJ.mol⁻¹ dans le cas de l'HEAH, montrant que ces inhibiteurs sont physisorbés sur la surface métallique (Tableau 34). Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de corrosion. Tandis qu'un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^0 > 0$) est attribué à la chimisorption [455]. Un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^0 < 0$) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la chimisorption. Dans notre cas, les valeurs calculées de ΔH_{ads}^0 sont négatives pour HCl 1M, indiquant que ces inhibiteurs sont physiquement adsorbés sur la surface métallique. Les valeurs de ΔS_{ads}^0 en présence de l'huile sont négatives, traduisant une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal/ espèces adsorbées [456].

I.2.4- Effet de la température sur la vitesse et l'efficacité de corrosion dans HCl 1M

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal- inhibiteur dans un milieu donné. Et provoque un affaiblissement de la résistance à la corrosion d'un acier [457].

Ainsi, l'étude de l'effet de la température sur le comportement d'un matériau est très importante. Cette étude nous renseigne sur le mécanisme d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption) et sur les énergies d'activation du processus de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la température sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier par l'huile de *l'Atémisia herba alba*.

Cette étude est réalisée par la méthode gravimétrique dans un intervalle de température allant de 303°K jusqu'à 343°K en l'absence et en présence de l'inhibiteur pour une durée de 6 heures d'immersion. Les résultats obtenus lors de cette étude sont rassemblés dans le tableau 35 ci – dessous.

Tableau 35 : vitesse et l'efficacité de corrosion de l'échantillon d'acier doux dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAH à différentes températures.

T (K)	C (g.l ⁻¹)	C _R (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	η %
303	0	2,111	-
	0,65	0,272	87
	1,20	0,178	92
	1,57	0,156	93
	1,84	0,136	94
	2,76	0,131	95
313	0	3,864	-
	0,65	0,531	86
	1,20	0,431	89
	1,57	0,336	91
	1,84	0,314	92
	2,76	0,283	93
323	0	8,1	-
	0,65	1,806	78
	1,20	1,175	85
	1,57	1,028	87
	1,84	0,944	88
	2,76	0,703	91
333	0	10,497	-
	0,65	3,825	64
	1,20	2,292	78
	1,57	2,2	79
	1,84	2,086	80
	2,76	1,897	82
343	0	19,642	-
	0,65	8,45	57
	1,20	6,808	65
	1,57	5,247	73
	1,84	4,969	75
	2,76	4,472	77

L'analyse des résultats reportée dans le tableau 35, permet de noter que la vitesse de corrosion diminuée avec l'addition d'une quantité croissante de l'HEAH à chacune des températures étudiées, Figure 74, et l'efficacité inhibitrice augmente, elle atteint 77% à 343 K pour 2,76 g/L, Figure 75. L'huile de *l'Artemisia herba alba* reste un bon inhibiteur même à des températures élevées.

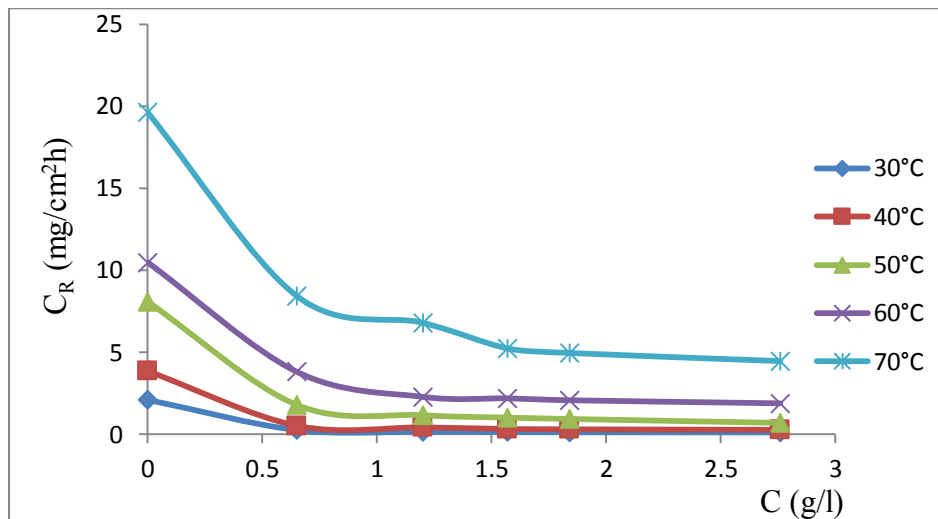


Figure 74 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration à différentes températures.

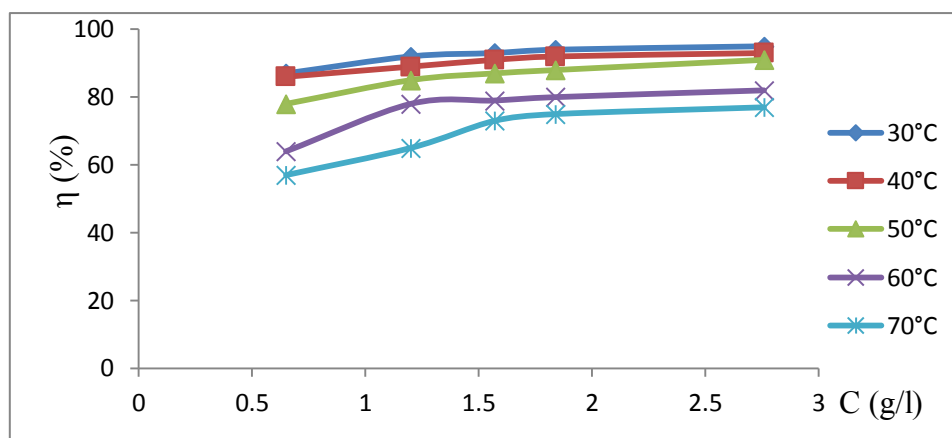


Figure 75 : Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration à différentes températures.

*Paramètres cinétique - thermodynamiques de l'adsorption

Un modèle cinétique-thermodynamique est utilisé pour expliquer le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier par cet inhibiteur. Les énergies d'activation apparentes (E_a) pour la réaction de corrosion de l'acier au carbone dans HCl, en absence et en présence de différentes concentrations de l'*HEAH* ont été calculées à partir de l'équation d'Arrhenius (8).

$$\ln(C_R) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Où E_a est l'énergie d'activation, A: factor pré-exponentiel d'Arrhenius

La variation de l'énergie d'activation apparente(E_a), en absence et en présence de l'inhibiteur est largement discutée dans la littérature [458,459]. Il a été reporté que les valeurs de E_a augmentent ou diminuent en présence de l'inhibiteur.

La figure 76 illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du $\text{Ln } C_R = f(1/T)$ est une droite pour les différentes concentrations sans et avec inhibiteur. Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius. Les énergies d'activation pour les différentes concentrations sans et avec addition des inhibiteurs sont données sur le tableau (Table. 36). Nous constatons une augmentation des énergies d'activation pour les différentes concentrations de l'huile par rapport au blanc (HCl 1.0M) : cette augmentation de l'énergie d'activation peut être attribuée à la physisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier [460].

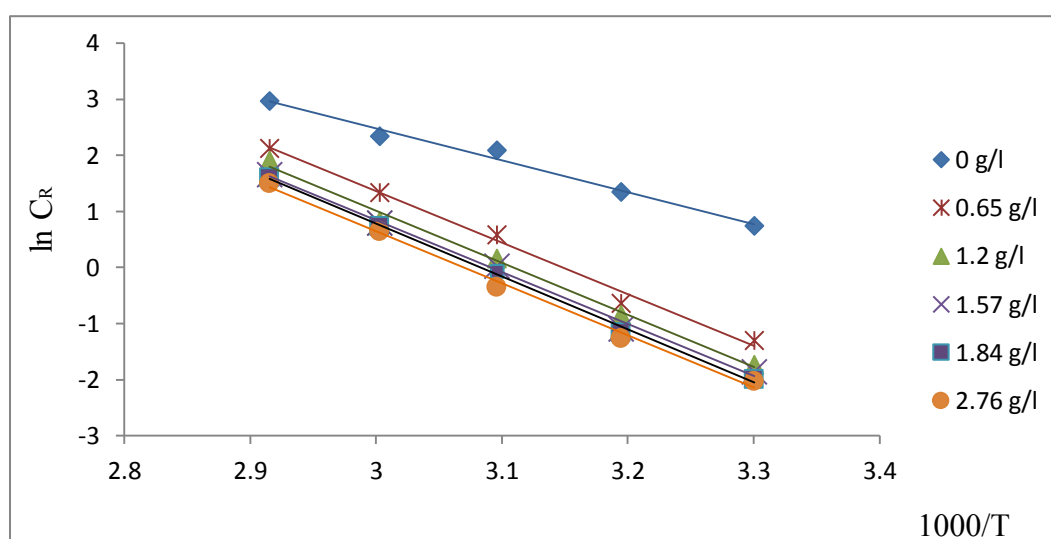


Figure 76 : Droites d'Arrhenius calculées à partir de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M.

D'après une formule alternative de l'équation d'Arrhenius, nous pouvons déterminer l'enthalpie et l'entropie selon l'équation (9):

$$\text{Ln}\left(\frac{C_R}{T}\right) = \left[\left(\text{Ln}\left(\frac{R}{hN}\right) \right) + \frac{\Delta S_a}{R} \right] - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (9)$$

La variation du $\text{Ln}(C_R/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite figure 77, avec une pente de $(\Delta H_a/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\text{Ln}R/hN + \Delta S_a/R)$. Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a et ΔS_a . Les valeurs des enthalpies ΔH_a et des ΔS_a sont données dans le tableau (Tableau 36). Les signes positifs des enthalpies ΔH_a reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Les valeurs négatives de l'entropie ΔS_a impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [461,462].

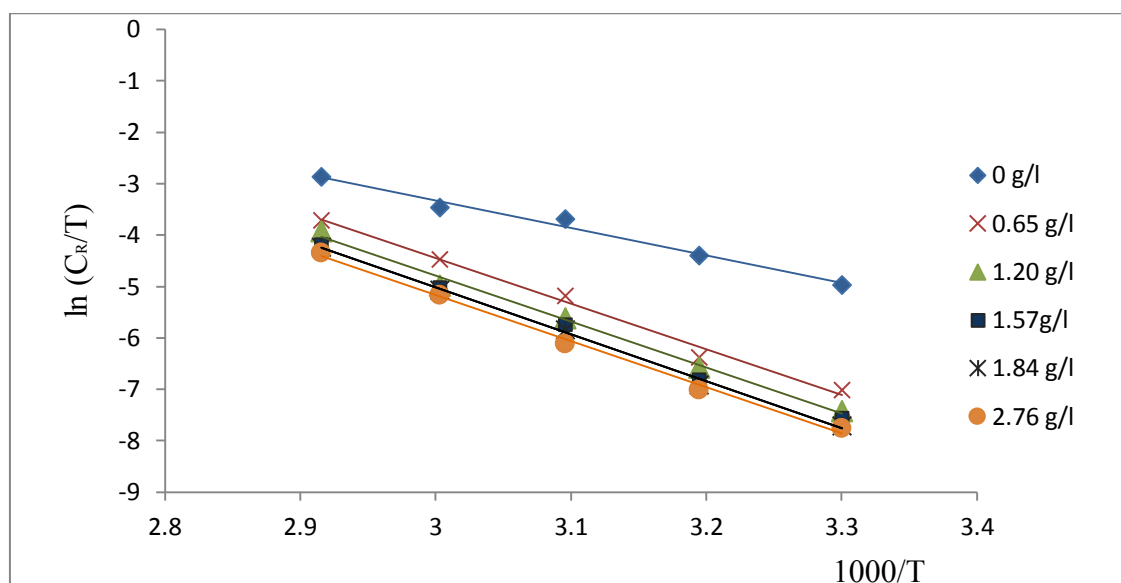


Figure 77 : Variation de $\ln (C_R/T)$ en fonction de la température pour HCl 1M.

Tableau 36 : Paramètres cinétiques-thermodynamiques de la corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAH, dans HCl 1M.

C (g/l)	Paramètres cinétiques-thermodynamiques (HCl)		
	$E_a(\text{KJ. mol}^{-1})$	$\Delta H_a(\text{KJ. mol}^{-1})$	$\Delta S_a(\text{KJ. mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
0	47,27	44,511	-0,179
0,65	76,44	73,685	-0,109
1,20	76,98	74,143	-0,108
1,57	77,34	74,237	-0,108
1,84	78,21	74,741	-0,107
2,76	78,34	74,742	-0,106

Conclusion

L'efficacité inhibitrice de l'huile essentielle de *l'Artemisia herba alba* augmente avec la concentration en inhibiteur et en fonction de la température.

Le pouvoir inhibiteur de l'huile de *l'Artemisia herba alba* dépend de la température dans la gamme étudiée 30°C - 70°C. L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir, les données cinétiques du processus d'adsorption (E_a , ΔH_a et ΔS_a) ont été calculées à partir des isotherme d'adsorption montre que on a adsorption physique.

Les données thermodynamique du processus d'adsorption (ΔH_{ads} , ΔH_{ads} et ΔS_{ads}) ont été calculées à partir des isotherme d'adsorption confirme que L'adsorption physique.

1.3- Résultats de l'étude électrochimique

* Étude de la polarisation

Les courbes de polarisation de l'électrode d'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'HEAH à 30°C sont représentées par la figure78.

Les paramètres cinétiques électrochimiques (le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et la pente cathodique de Tafel (β_c), déterminées à partir de ces expériences par la méthode d'extrapolation [463,464], sont rapportés dans le tableau 37. Les I_{corr} ont été déterminés par extrapolation de Tafel. La courbe de polarisation cathodique, la seule qui produit généralement une région de Tafel mieux définie [465]. Le tableau.35 comprend également le pourcentage d'efficacité d'inhibition, $\eta_{Tafel}(\%)$, qui a été calculée à partir de l'équation suivante (10).

$$\eta_{tafel}(\%) = \left(\frac{I_{corr} - I_{corr(i)}}{I_{corr}} \right) \times 100 \quad (10)$$

Où I_{corr} et $I_{corr(i)}$ sont les densités de courant de corrosion de l'électrode en acier dans les solutions acides sans et avec inhibiteur, respectivement.

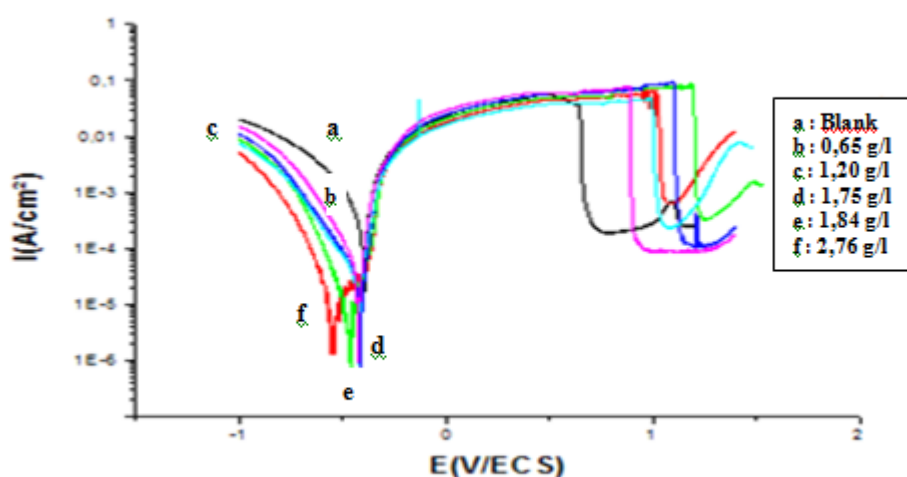
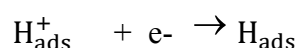


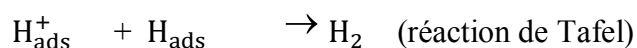
Figure 78 : Courbe de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différents concentration de l'HEAH à 30°C.

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [466],

La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer) :



L'opinion différente sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique



Soit électrochimique :

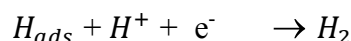


Tableau 37 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentration de l'HEAH pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 30°C obtenus par courbes de polarisation.

C(g/l)	E _{corr} (mV/ECS)	I _{corr} (μA/cm ²)	β _c (mv.dec-1)	η %	θ
0	-405	717	118	--	--
0.65	-413	202	106	71.82	0.718
1.20	-415	146	109	79.63	0.796
1.57	-428	132	106	81.59	0.815
1.84	-458	119	105	83.40	0.834
2.76	-547	71	102	90.09	0.900

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que :

✍ Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) *diminuent au fur* et à mesure que la concentration en l'HEAH croit. Il est en est de même pour les vitesses de corrosion,

✍ L'adition des huiles de l'artémisia herba alba modifie légèrement les valeurs de E_{corr}, et en remarque que l'efficacité inhibitrice η_{tafel} (%) augment avec l'accroissent de la concentration en inhibiteur,

✍ L'ajout de l'HEAH au milieu corrosif se traduit par une légère modification de pente droite de tafel cathodique (β_c),

✍ Dans le domaine cathodique, on remarque que la présence des huiles essentielles de l'artémisia herba alba se traduit par une diminution des densités de courant d'oxydation. Ce résultat indique clairement que L'HEAH ont un effet cathodique.

I.4- Etude des micrographies de la MEB

Pour déterminer si l'inhibition est due à la formation d'un film organique sur la surface du métal, des micrographies ont été prises par un microscope électronique à balayage (JEOL-5300, Figure.48). Les figures (79, 80, 81) montres les micrographies de la surface d'acier au carbone avant et après immersion dans HCl 1M, avec et sans inhibiteur de corrosion.

Les traits parallèles observés sur la surface de l'acier polie avant l'exposition à la solution corrosive sont associés à des rayures de polissage. On observe la surface de l'acier après 6 h d'immersion dans HCl 1 M sans et avec l'EMEF. La résultante de la haute résolution MEB, Figure 80, montre que la surface de l'acier a été fortement endommagée en absence de l'HEAH avec augmentation du nombre et de la profondeur des fosses. Cependant, il y a moins de fosses et de fissures observées dans les micrographies, en présence de l'HEAH, Figure 81, ce qui suggère une formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier.

En effet, l'HEAH a une forte tendance à adhérer à la surface de l'acier et peut être considéré comme un bon inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique normal. La performance inhibitrice élevée de cet huile suggère une forte adsorption des molécules de l'HEAH sur la surface du métal en raison de la présence de paires d'électrons libres, d'hétéroatomes (oxygène) et d'orbitales π , ce qui entraîne le blocage des sites actifs et par conséquent la diminution de la vitesse de corrosion.

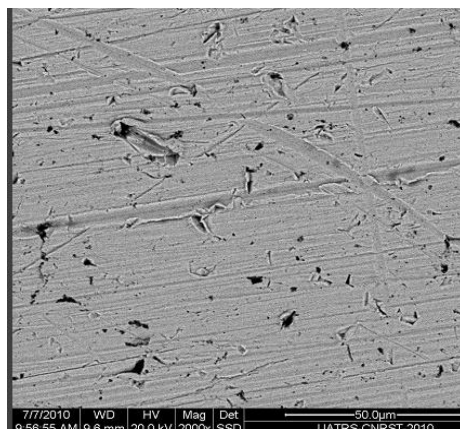


Figure 79 : surface métallique après avoir été poli

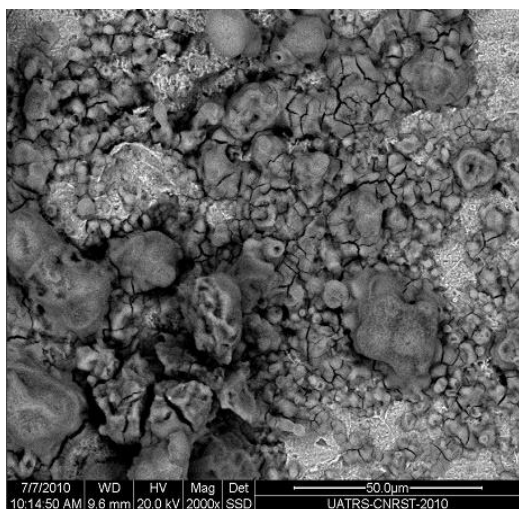


Figure 80 : surface métallique après 6h d'immersion dans HCl 1 M.

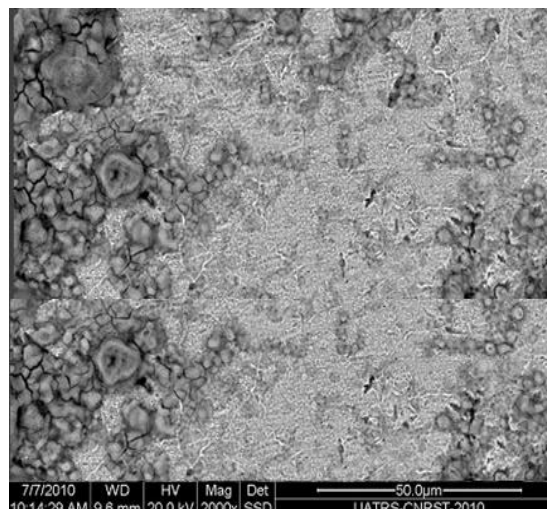


Figure 81: surface métallique après 6 h d'immersion dans HCl 1 M pour 2.76 g.L-1 de l'HEAH.

Conclusion

Dans cette étude nous avons étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par l'huile de *Artemisia herba alba* dans un milieu chlorhydrique 1M. Les expériences réalisées par méthode électrochimique (courbes de polarisation), ont permis de tirer les conclusions suivantes:

L'augmentation de la concentration de l'huile essentielle de *l'Artemisia herba alba* utilisé comme inhibiteur est accompagnés d'une diminution de la densité du courant de corrosion et par suite l'augmentation de l'efficacité inhibitrice est atteint 88.3 % pour 2.76 g/L pour le milieu chlorhydrique 1M au bout de 6 heures d'immersion à 25°C.

Les données de polarisation de Tafel montrent que l'HEAH agit comme un inhibiteur de type cathodique en milieu HCl 1M.

L'étude de la morphologie de la surface de l'acier par MEB montre l'existence d'un dépôt adhérent qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal.

On peut conclure que l'huile essentielle de l'artimisia herba alba étudié est un bon inhibiteur de l'acier dans un milieu chlorhydrique 1 M.

II- Etude de l'Effet de l'addition l'huile essentielle d'*Artemisia herba alba* sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide sulfurique 0,5M

L'utilisation des inhibiteurs organiques est l'une des meilleures méthodes de protection des métaux contre la corrosion [467-476]. Les inhibiteurs d'origine naturelle telle que les huiles et les extraits aqueux ou alcooliques de tiges séchées, des feuilles, des graines et des fruits sont non toxiques et biodégradables. Les utilisations réussies des substances naturelles pour inhiber la corrosion des métaux dans des environnements acides et alcalines ont été rapportés par plusieurs chercheurs [477-494].

L'Influence de la température sur l'efficacité d'inhibition ainsi que des données thermodynamiques ont été étudiés par différents auteurs [495-496].

Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'effet de la concentration et de la température sur la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations de l'huile de *l'Artemisia herba alba*. Différents paramètres thermodynamiques ont été estimés et discutés et les paramètres cinétiques du processus de l'inhibition en absence et en présence de l'inhibiteur ont été évalués et interprétés.

II.1- Résultats de l'étude gravimétrique

II.1.1- Effet de la concentration de l'HEAH sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité d'inhibition à 25°C.

La perte de poids des échantillons d'acier, de taille 3 cm × 1 cm ,0.1 cm, de même composition chimique que celle utilisée en milieu chlorhydrique, est déterminée après 6h d'immersion, à une température de 25°C.

Le tableau 38. Donne les efficacités et la vitesse de corrosions inhibitrices obtenues par gravimétrie pour différentes concentrations de l'huile essentielle de l'Artimisia herba alba dans H_2SO_4 0.5M.

Les résultats rapportés dans le tableau 38, permettent de noter que l'efficacité inhibitrice de l'huile augmente lorsque la concentration de l'huile augmente. Elle atteint 85% pour une masse de 2.76g d'inhibiteur pour un litre de solution corrosive.

On constate également que la vitesse de la corrosion en absence d'inhibiteur était de l'ordre de 3,133 mg/cm^2h . Au fur et à mesure que la concentration augmente, cette vitesse diminue pour atteindre 0,467 mg/cm^2h pour une concentration de 2,76g/l.

Tableau 38 : Résultats de l'étude gravimétrique à différentes concentrations de l'HEAH à 25°C dans H_2SO_4 .

Inhibitor	C (g/l)	m (mg)	C_R ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)	η %
Blank	0	112.8	3.133	-
HEAH	0.65	27.8	0.722	77
	1.20	24.2	0.672	79
	1.57	22.3	0.619	80
	1.84	19.1	0.531	83
	2.76	16.8	0.467	85

La figure 82 montre clairement l'effet de l'augmentation de la concentration de l'HEAH sur la vitesse de corrosion de l'acier doux. La vitesse passe de 3,133 $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ en absence d'inhibiteur à 0,467 $mg.cm^{-2}.h^{-1}$ pour 2.76g/L.

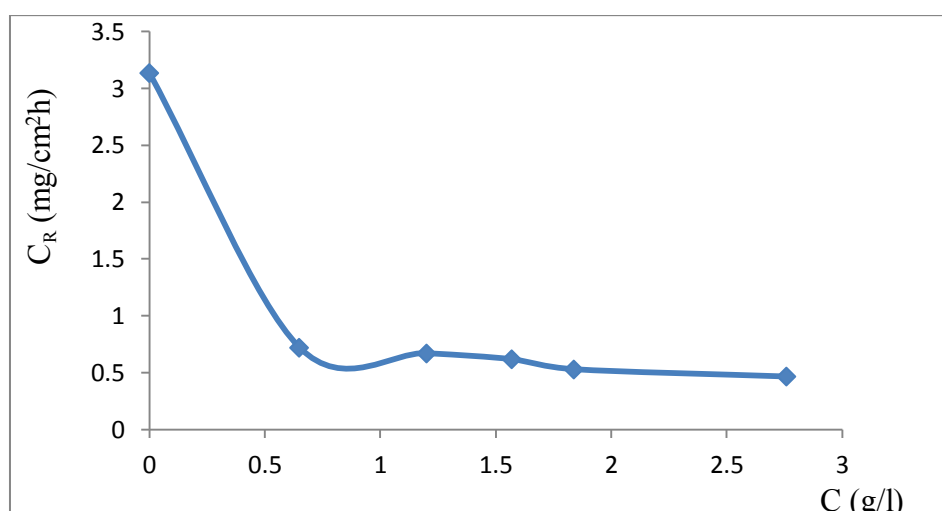


Figure 82 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile à 25°C .dans H_2SO_4 .

La figure 83 représente la dépendance de l'efficacité d'inhibition η (%), de la concentration de l'HEAH, calculée à partir des données gravimétriques obtenues à 25°C, pour une durée d'immersion de 6 heures. Il est clair qu'à partir de l'allure du graphique, que

l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Ceci suggère que les molécules inhibitrices de l'huile ont été adsorbées sur la surface métallique à une concentration élevée, conduisant à une couverture plus élevée de la surface de l'acier. L'échantillon de métal manifeste une sensibilité plus élevée à la corrosion dans H_2SO_4 0,5M par rapport à HCl 1M. Il est évident que les anions acides influencent le processus de corrosion de différentes manières [497].

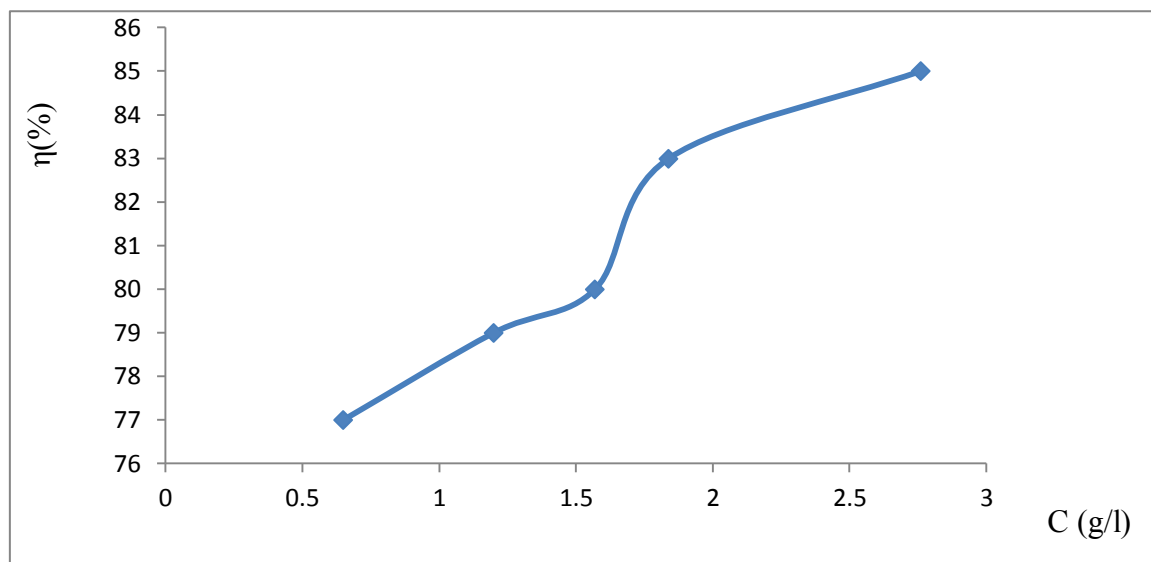


Figure 83 : Variation de l'efficacité de corrosion en fonction de la concentration de L'HEAH.L dans H_2SO_4 0.5M à 25°C et pour un temps d'immersion de 6 heures.

II.1.2- Effet de la température

Pour mieux comprendre le comportement d'un matériau dans un milieu agressif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur dans ce milieu, il est indispensable d'étudier l'effet de la température, étant donné que la température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans le milieu corrosif, et de modifier aussi la nature de l'interaction métal/inhibiteur. Et provoque un affaiblissement de la résistance à la corrosion d'un acier [498].

Pour cela, nous avons fait des études à différentes températures, allant de 30 à 70°C pendant une durée d'immersion de 6 heures dans l'acide phosphorique 0.5M, afin de déterminer la vitesse et l'efficacité de l'huile en fonction de la température. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 39 :

Tableau 39 : Effet de la concentration de l'HEAH sur les vitesses de corrosion de l'acier et Les efficacités d'inhibition à différentes températures dans H₂SO₄ 0,5M

T (K)	C (g.l ⁻¹)	C _R (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	η%
303	0	4,247	-
	0,65	0,942	78
	1,20	0,804	81
	1,57	0,714	83
	1,84	0,610	85
	2,76	0,530	87
313	0	6,167	-
	0,65	1,583	74
	1,20	1,078	82
	1,57	0,967	84
	1,84	0,856	86
	2,76	0,739	88
323	0	10,925	-
	0,65	4,769	56
	1,20	3,425	69
	1,57	3,022	72
	1,84	2,717	75
	2,76	2,317	79
333	0	16,456	-
	0,65	10,3	37
	1,20	8,336	49
	1,57	7,227	56
	1,84	6,844	58
	2,76	6,301	62
343	0	21,372	-
	0,65	16,183	24
	1,20	13,630	36
	1,57	12,489	42
	1,84	11,967	44
	2,76	10,953	49

L'analyse des résultats reportée dans le tableau 39, permet de noter que la vitesse de corrosion diminuée avec l'addition d'une quantité croissante de l'HEAH à chacune des températures étudiées. Et l'efficacité inhibitrice augmente, elle atteint 49% à 343 K pour 2,76 g/L. On comparant ces résultats avec les résultats obtenus en milieu chlorhydrique, nous pouvons remarquer que les performances de l'inhibiteur sont meilleures en milieu HCl 1M que dans H₂SO₄ 0.5M (Tableau 35 et 39).

La figure 84 montre l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la température. Les résultats expérimentaux de la variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration et la température évalués après 6 heures d'immersion révèlent que le pouvoir inhibiteur de l'huile augmente lorsque sa concentration augmente, Figure 85.

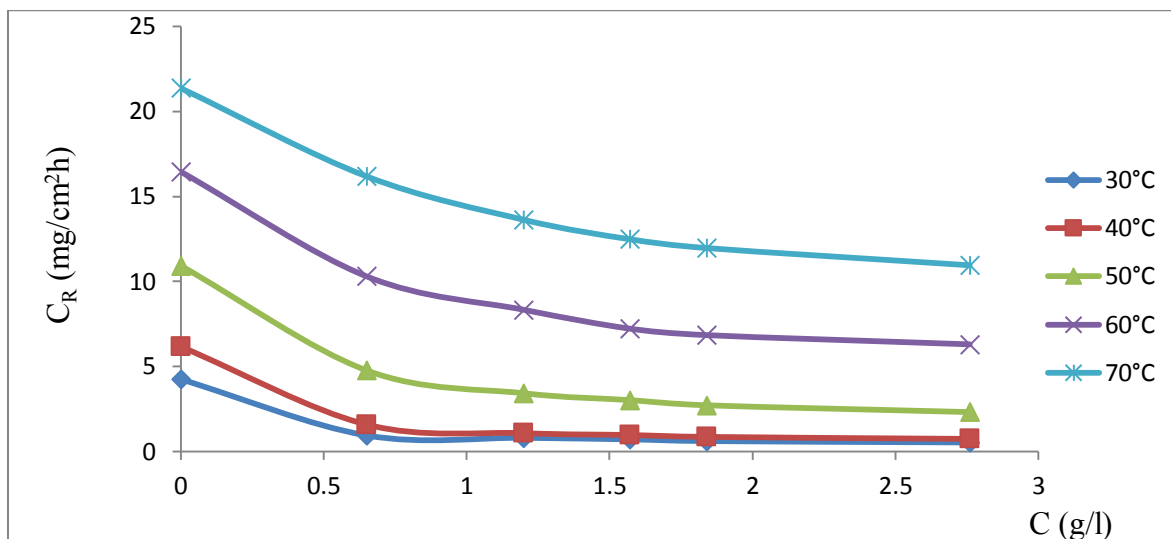


Figure 84 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température pour différentes concentration de l'huile dans H_2SO_4 0.5M.

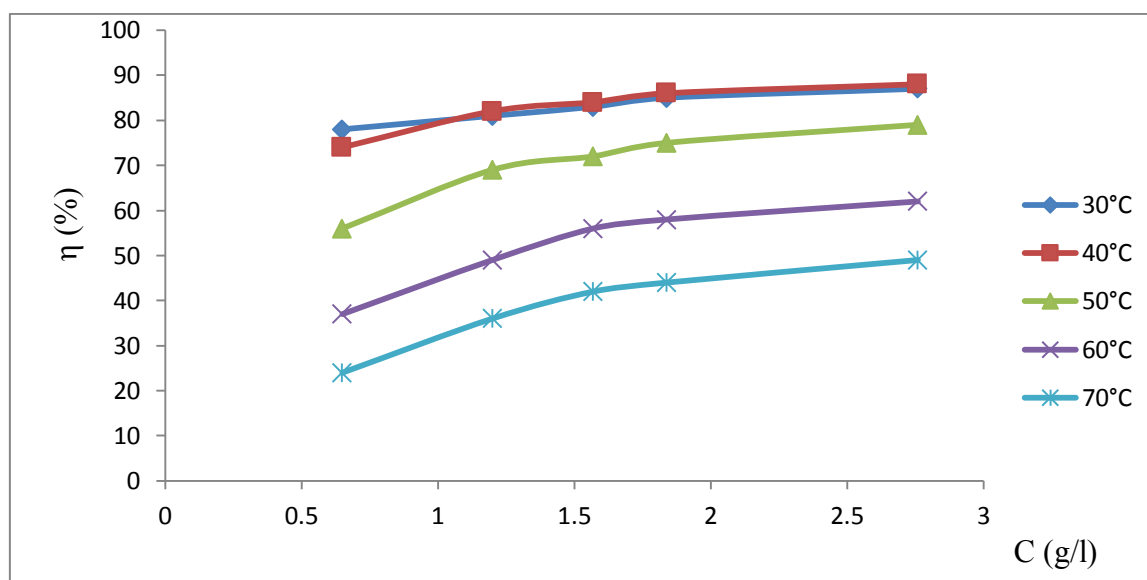


Figure 85 : Variation de l'efficacité de l'inhibition en fonction de concentration de l'HEAH pour différentes températures dans H_2SO_4 0.5M.

* Paramètres cinétique - thermodynamiques de l'adsorption

Le modèle cinétique-thermodynamique est un outil, pour expliquer le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 par l'HEAH.

Les paramètres cinétique-thermodynamiques sont essentiels pour expliquer le rôle de l'inhibiteur à baisser la vitesse de corrosion de l'acier doux en milieu acide. Ces paramètres tels que l'énergie d'activation (E_a), enthalpie (ΔH_a) et l'entropie (ΔS_a) sont calculés et sont présentés dans le tableau 40.

Les énergies d'activation apparentes (E_a) pour la réaction de corrosion de l'acier au carbone dans H_2SO_4 , en absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAH et des

températures de 30 à 70°C, ont été calculées à partir de l'équation d'Arrhenius :

$$C_R = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

Où E_a est l'énergie d'activation, A: factor pré-exponentiel d'Arrhenius.

Les courbes de variation de $\ln(C_R)$ en fonction de $\frac{1000}{T}$, sont des lignes droites données par la figure 86.

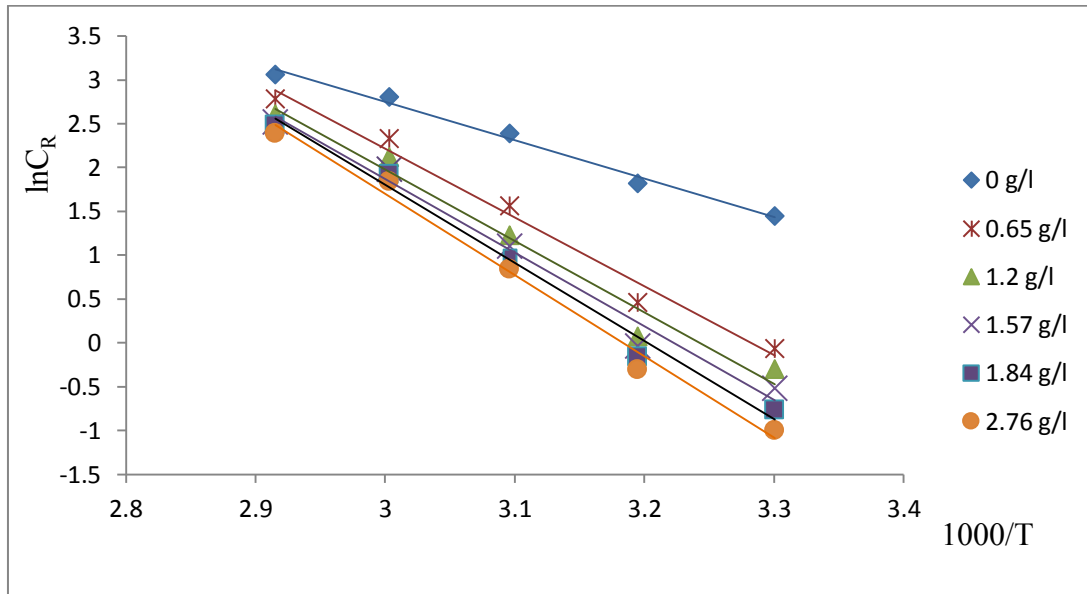


Figure 86 : Droites d'Arrhenius pour la vitesse de corrosion de l'acier doux dans H_2SO_4 0.5M.

La variation de l'énergie d'activation apparente (E_a), en absence et en présence de l'inhibiteur est largement discutée dans la littérature [499,503]. Il a été reporté que les valeurs de E_a augmentent ou diminuent en présence de l'inhibiteur. L'enthalpie d'activation (ΔH_a) et l'entropie d'activation (ΔS_a) pour le complexe intermédiaire dans l'état de transition de la corrosion de l'acier au carbone dans H_2SO_4 , en absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAH ont été obtenus en appliquant l'équation d'état de transition suivant :

$$\ln\left(\frac{C_R}{T}\right) = \left[\ln\left(\frac{R}{hN}\right) + \frac{\Delta S_a}{R} \right] - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (12)$$

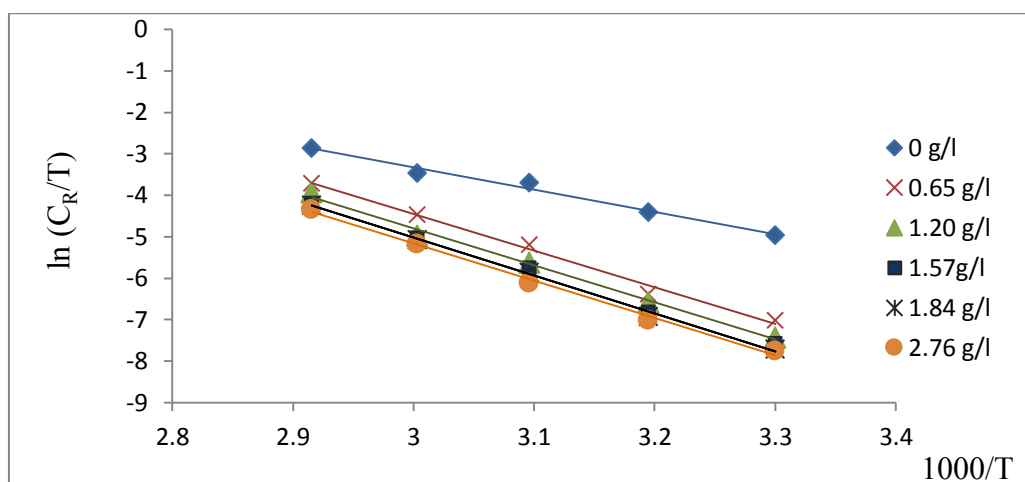


Figure 87 : Variation de $\ln (C_{R(\text{corr})}/T)$ en fonction de la température pour H_2SO_4 0.5M.

La variation de $\ln\left(\frac{C_R}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température $\left(\frac{1000}{T}\right)$ est présentée par des droites (Fig.87), dont $\frac{\Delta H_a}{R}$ est la pente de la droite et $\ln\left(\frac{R}{hN}\right) + \frac{\Delta S_a}{R}$ est l'ordonnée à l'origine. Ces deux expressions permettent de calculer les paramètres d'activation, ΔH_a et ΔS_a , dont les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 40.

Tableau 40 : paramètres cinétiques-thermodynamiques de la corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence de différentes concentrations de l'HEAH, dans H_2SO_4 0.5M

C (g/l)	Paramètres cinétiques-thermodynamiques (H_2SO_4)		
	$E_a(\text{KJ mol}^{-1})$	$\Delta H_a(\text{KJ mol}^{-1})$	$\Delta S_a(\text{KJ mol}^{-1}\text{K}^{-1})$
0	36,49	33,787	-0,209
0,65	65,41	62,702	-0,126
1,20	67,89	65,188	-0,121
1,57	69,93	67,233	-0,116
1,84	74,08	71,386	-0,104
2,76	77,18	74,494	-0,095

Les données du tableau 40, montrent que l'énergie d'activation E_a en présence de l'inhibiteur est supérieure à celle sans inhibiteur. Les énergies d'activation plus élevées impliquent une lente dissolution du métal. Cette augmentation de l'énergie d'activation peut être attribuée à la physisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier. ΔH_a est positif confirme le comportement endothermique du procédé d'adsorption et indique une forte adsorption. Les valeurs négatives de l'entropie d'activation (ΔS_a) en absence et en présence d'inhibiteur indiquent que le complexe activé à l'étape déterminante de la vitesse de corrosion représente une association plutôt qu'une dissociation. Ceci signifie qu'une diminution du désordre a lieu en allant des réactifs au complexe activé [461, 462].

L'augmentation de l'entropie d'activation en présence de l'inhibiteur indique qu'une augmentation du désordre a lieu en allant des réactifs au complexe activé ce qui conduit à un système moins ordonné. Ce problème peut également être expliqué par suite du processus de remplacement des molécules d'eau pendant l'adsorption de la molécule de l'inhibiteur sur la surface de l'acier [504].

G.Gunasekaran et LRChaghan ont montré que l'addition de l'extrait de plante augmente l'énergie d'activation pour la réaction de dissolution du métal, indiquant que cet extrait de plante empêche la dissolution du métal [505].

F.Bentiss et al, ont expliqué que la valeur de E_a a augmenté en présence de l'extrait de plante. Cette augmentation peut être interprétée comme une adsorption physique (physisorption) [506].

II.1.3- Isothermes d'adsorption : détermination des paramètres thermodynamiques

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant des atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués dans l'étude des inhibiteurs à base des huiles et des extraits de plantes en milieu acide chlorhydrique : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

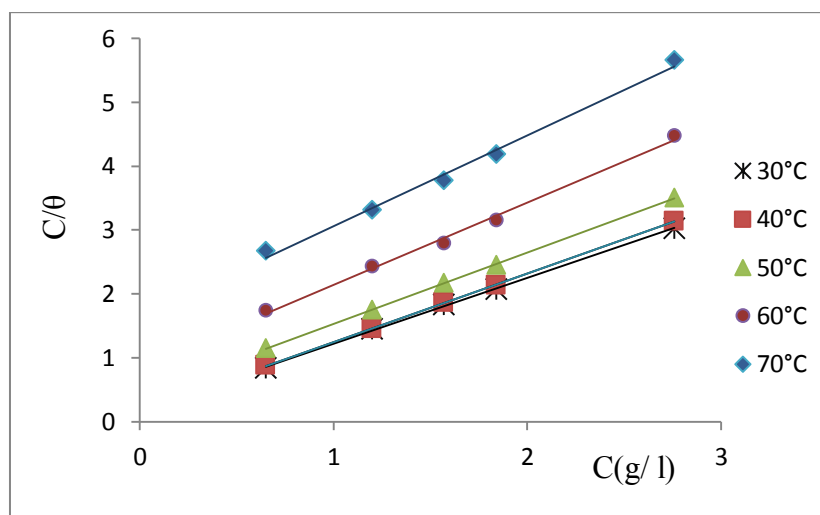


Figure 88 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 0.5M en présence de l'HEAH à différentes températures.

Dans les milieux acides, les molécules de l'extrait existent soit sous forme de molécules neutres ou sous forme de molécules protonées (cations). Par conséquent, deux modes d'adsorption sont généralement considérés sur la surface du métal. Dans un premier temps, les molécules neutres peuvent être adsorbées sur la surface de l'acier doux par l'intermédiaire

d'un mécanisme de chimisorption, Impliquant le déplacement des molécules d'eau à partir de la surface de l'acier doux et le partage des électrons entre les hétéroatomes de l'inhibiteur et le fer. Dans le second mode, les molécules inhibitrices peuvent s'adsorber sur la surface de l'acier doux, sur la base des interactions donneur-accepteur entre les électrons π du cycle aromatique et les orbitales d vacants des atomes de fer en surface [507].

Il est bien connu que la surface de l'acier porte des charges positives dans une solution acide. Les ions chlorure sont moins hydratés, ils pourraient donc apporter un excès de charges négatives au voisinage de l'interface et par conséquent, ils peuvent favoriser l'adsorption des molécules inhibitrices de charges positives. Les espèces protonées accomplissent le processus d'adsorption suite à des interactions électrostatiques entre les molécules de l'inhibiteur chargées positivement, et la surface métallique chargée négativement. il est difficile pour les espèces protonées (cations) de s'approcher de la surface de l'acier chargée positivement du fait des répulsions électrostatique qui vont se produire, il s'agit d'une Physisorption. Ainsi, il existe une synergie entre les ions Cl^- adsorbés et les espèces protonées. L'excellente performance de l'inhibiteur est attribuée à la présence d'hétéroatomes et des cycles aromatiques.

Les paramètres de la régression linéaire C/θ et C sont énumérées dans le tableau 41 et les lignes droites de C/θ en fonction de C sont présentées par la figure 88 [508]. Il est évident que tous les coefficients de corrélation linéaire (r) sont pratiquement proches de l'unité, et les valeurs de la pente sont également proche de 1, ce qui indique que l'adsorption de l'HEAH sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ainsi, ce résultat suggère qu'il n'y a pas de forces d'interaction ou de répulsion entre les molécules adsorbées.

L'équation des droites : C/θ en fonction de C :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + C_{inh} \quad (13)$$

Nous a permis de calculer K_{ads} et ΔG_{ads}° selon l'équation indiquée ultérieurement:

$$\Delta G_{ads} = -RTL \ln(C_{H_2O} \cdot K_{ads}) \quad (14)$$

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{H_2O}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^\circ}{RT}\right) \text{ (g-1.L)} \quad (15)$$

Avec : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et $C_{H_2O} = 55,5 \text{ mol/L}$ ($1000/18 = 55,5$).

Tableau 41 : Variation de K_{ads} et ΔG°_{ads} en fonction de T(K) dans H_2SO_4 0.5M

T (°C)	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption (H_2SO_4)			
	slope	$K_{ads}(g^{-1}.l)$	ΔG°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	r^2
30	1,0	5,831	-21,84	0.9994
40	1,1	5,754	-22,53	0.9999
50	1,1	2,381	-20,88	0.9996
60	1,3	1,173	-19,56	0.9948
70	1,4	0,609	-18,28	0.9870

En outre, isothermes d'adsorption de Temkin est bien adapté aux données expérimentales de l'acier doux, en présence de différentes concentrations de l'HEAH dans H_2SO_4 0.5M .Ce modèle est donné par la figure.89.

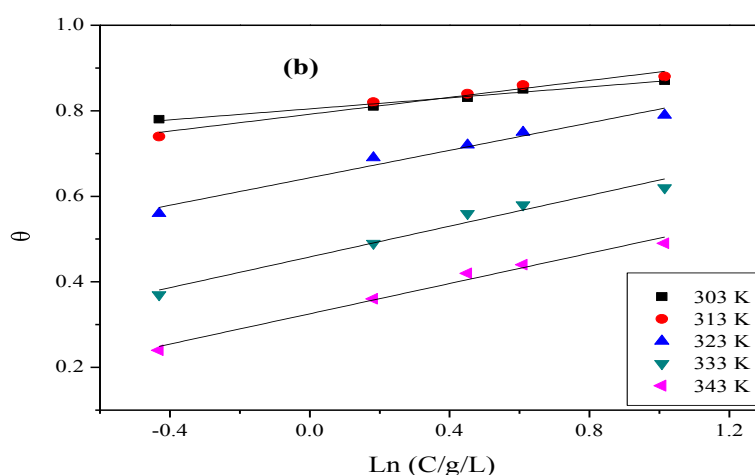


Figure 89 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de l'HEAH à différentes températures.

La relation de l'isotherme d'adsorption est représentée par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{\theta}{C}\right) = \ln K - g\theta \quad (\text{Temkin}) \quad (16)$$

C : concentration de l'inhibiteur, K : constante d'équilibre d'adsorption; θ : degré de couverture de la surface et g est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

Il ressort clairement du tableau.42, que les valeurs de coefficient de corrélation R^2 et toutes les valeurs des pentes a été obtenues pour isothermes de Langmuir sont voisines de 1 que celle de l'isotherme de Temkin. Cela montre que l'adsorption d'inhibiteurs d'HEAH sur la surface de l'acier en milieu sulfurique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Tableau 42 : Paramètres d'adsorption de l'HEAH en H₂SO₄ 0,5 M obtenus par isothermes d'adsorption de Langmuir et Temkin à différentes températures

T (K)	Pente	Intercepter	R²
Langmuir			
303	1.1029	0.1396	0.9994
313	1.0694	0.1819	0.9999
323	1.1083	0.4278	0.9996
333	1.2707	0.8885	0.9948
343	1.3950	1.6813	0.9870
Temkin			
303	0.0642	0.8045	0.9724
313	0.0987	0.7919	0.9530
323	0.1605	0.6433	0.9624
333	0.1798	0.4583	0.9611
343	0.1769	0.3253	0.9790

Généralement lorsque les valeurs de ΔG°_{ads} sont autour de -20 kJ/mole, elles sont compatibles avec des interactions caractéristiques des molécules chargées de l'inhibiteur avec la surface métallique (physisorption). Alors que ceux autour de -40 kJ/mole, elles sont associées à une chemisorption, suite à l'échange ou le transfert des électrons à partir de molécules organiques à la surface du métal. Les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption (ΔG°_{ads}) dans l'acide sulfurique 0.5M en présence de l'HEAH, calculées à partir de l'équation (14), dans une gamme de température de 303K à 343K. Allant de -21,84 à -18,28 kJmoL⁻¹(tableau 41), indiquent que l'adsorption de l'inhibiteur est spontanée. ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} sont obtenues à partir de l'équation suivante:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (17)$$

La figure 90 montre la variation de ΔG°_{ads} en fonction de T. La droite obtenue a pour pente ΔS°_{ads} , alors que ΔH°_{ads} est son ordonnée à l'origine.

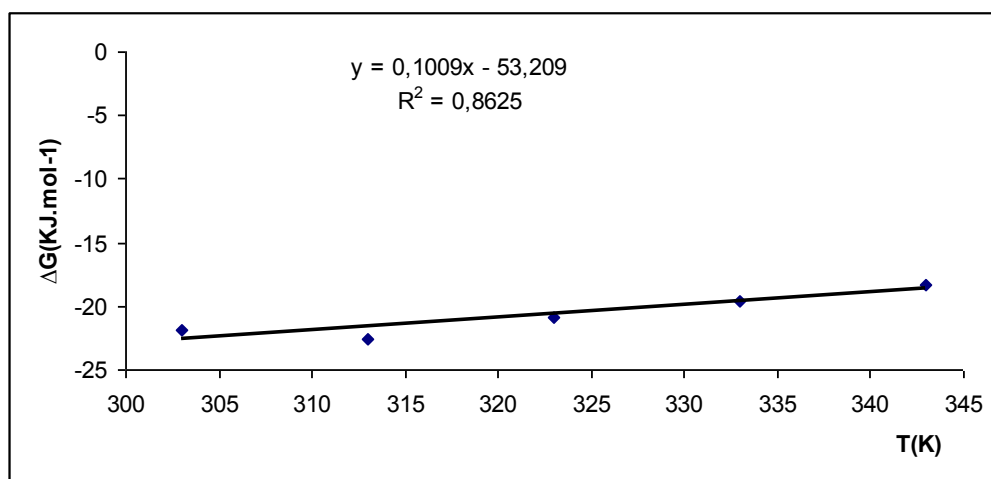


Figure. 90 : Variation de ΔG°_{ads} en fonction de T(K) à différentes températures

Les paramètres d'adsorption rassemblés dans le tableau 43.

Tableau 43 : Paramètres Thermodynamiques de l'adsorption de l'HEAH sur la surface de L'acier doux dans H₂SO₄ 0.5M à différentes températures.

Temperature (K)	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption		
	H ₂ SO ₄		
	ΔG°_{ads} kJ.mol ⁻¹	ΔH°_{ads} kJ.mol ⁻¹	ΔS°_{ads} kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹
303	-21,84	-53,209	-0,104
313	-22,53	-53,209	-0,098
323	-20,88	-53,209	-0,100
333	-19,56	-53,209	-0,101
343	-18,28	-53,209	-0,102

Les paramètres d'adsorption montrent à partir du tableau 43, les interactions qui peuvent exister entre la surface du métal et les molécules de l'huile. En général, comme nous l'avons déjà souligné au paravant ; deux possibilités peuvent exister. Soit la physisorption soit la chimisorption et par moment les deux [509]. La valeur négative de ΔH°_{ads} indique que le processus est exothermique [510].

La littérature montre qu'un processus exothermique est lié soit à la physisorption ou à la chimisorption. Par contre un processus endothermique est associé à une chimisorption [511]. Dans le cas de la physisorption ; les valeurs de ΔH°_{ads} sont supérieurs à 40kJ.mol⁻¹, alors que dans le cas de la chimisorption, les valeurs de ΔH°_{ads} sont proches de 100kJ.mol⁻¹[512]. Dans le milieu H₂SO₄ 0.5M, les valeurs moyennes de ΔH°_{ads} sont aux alentours de 40kJ.mol⁻¹, ce qui prouve qu'on a une physisorption. Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} montrent que le processus est spontané.

L'inhibition de la corrosion du métal se traduit par des interactions électrostatiques entre la surface du métal et les molécules de l'inhibiteur. Dans le cas de la chimisorption, elles s'établissent des liaisons de coordination [513,514]. La valeur estimée de ΔG_{ads}° est d'environ -20 kJ.mol^{-1} , indique que le mécanisme d'adsorption de l'HEAH est physisorption.

Les valeurs de ΔS_{ads}° en présence de l'huiles sont négatives, traduisant une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal/ espèces adsorbées [515].

Conclusion

Dans H_2SO_4 0.5M, l'efficacité d'inhibition de l'HEAH, augmente lorsque la concentration de l'huile augmente est atteint 85% pour 2.76g/L au bout de 6 heures d'immersion à 25°C.

L'élévation de la température est accompagnée d'une légère augmentation de la vitesse de corrosion et diminution de l'efficacité inhibitrice.

L'isotherme d'adsorption dans H_2SO_4 obéit au modèle de Langmuir.

Les données thermodynamiques et cinétique-thermodynamiques, pour l'adsorption de cet inhibiteur, nous ont permis de suggérer un mécanisme d'adsorption physique.

II.2- Résultats de l'étude électrochimique

* Courbe de polarisation

La courbe de polarisation cathodique de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M contenant différent concentration de l'huile artimisia herba alba à 30°C sont illustrées par la figure 91. Les valeurs associées aux paramètre électrochimique, déterminées à partir de ces courbes et les efficacités inhibitrices $\eta_{tafel}(\%)$ sont données dans le tableau 44.

Les courbe cathodique se forme de droite de Tafel indiquant que la réaction de réduction des H^+ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'addition de l'huile diminue légèrement la valeur de la pente de Tafel cathodique (β_c).ce résultat indique que l'ajout de l'inhibiteur influe très peu le mécanisme de réduction des protons. Et L'HEAH classés comme un inhibiteur cathodique.

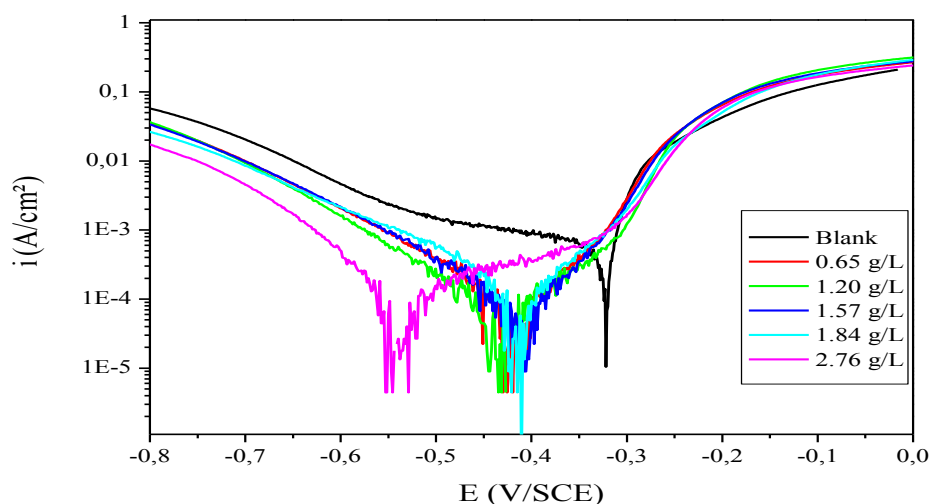


Figure 91 : Courbe de polarisation de l'acier dans H_2SO_4 0.5M contenant différentes concentration de L'HEAH à 25°C

L'examen du tableau 44 permet de conclure que les valeurs de densité du courant de corrosion I_{corr} de l'acier en milieu acide avec inhibiteur sont inférieures à celle trouvées sans inhibiteur (blanc). On note que l'addition de L'HEAH au milieu H_2SO_4 0.5M conduit à une baisse de densités du courant de corrosion et de celle des pentes de Tafel β_c . L'efficacité inhibitrice de L'HEAH augmente avec la concentration.

On comparant ces résultats avec les résultats obtenus en milieu chlorhydrique, nous pouvons conclure que la performances de l'huile sont meilleures en milieu HCl 1M qu'en milieu H_2SO_4 0.5M.

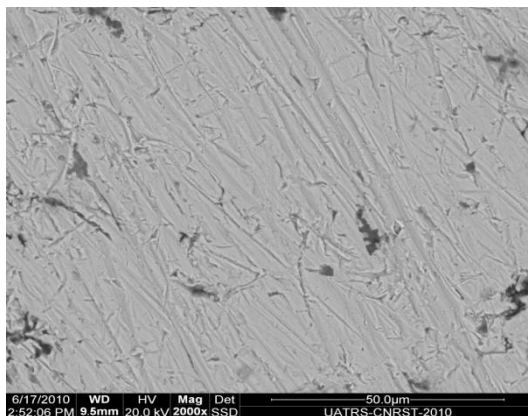
Tableau 44 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentration de L'HEAH pour la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 0.5M obtenus par courbe de polarisation.

C (g/l)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (mV/dec)	η (%)	θ
0	397	2605	226.6	--	--
0.65	413	1028	230	60.5	0.605
1.20	415	532	220	79.6	0.796
1.57	428	476	215	81.7	0.817
1.84	458	323	202	87.6	0.876
2.76	547	306	190	88.3	0.883

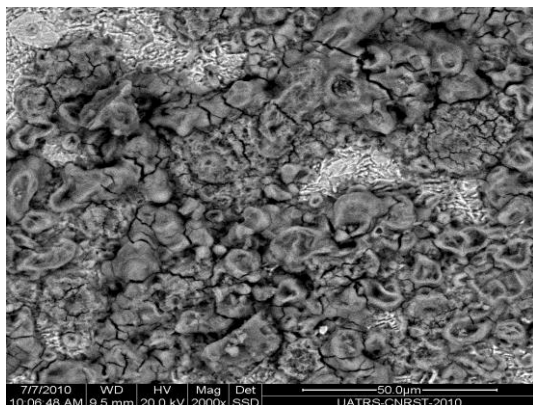
II.3- Formation de film organique par adsorption

La détermination de la morphologie du film ainsi formé sur la surface de l'acier a été réalisée par microscopie à balayage. L'analyse des images à électrons secondaire des surface d'acier après 6h d'immersion à 25°C dans H_2SO_4 0.5M en présence de 2.76 g/l de l'huile d'*Artémisia herba alba* (Fig 92) montre clairement que l'inhibition est due à la formation, par

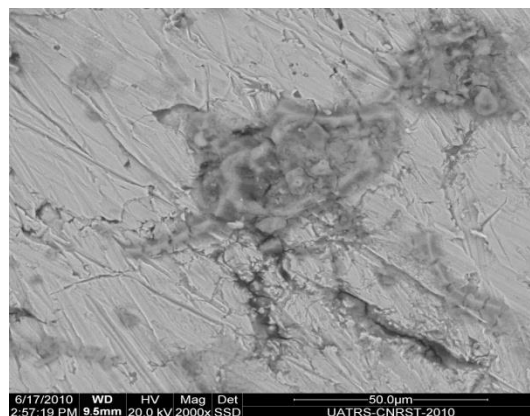
adsorption des molécules de L'HEAH, d'un dépôt protecteur stable et insoluble sur la surface de l'acier qui ralentit le processus de corrosion de l'acier dans la solution corrosive.



(a)



(b)



(c)

Figure 92 : Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 6h d'immersion à 30°C

(a) : surface métallique après avoir été poli.

(b) : surface métallique après 6h d'immersion dans H_2SO_4 0.5M.

(c) : surface métallique après 6 h d'immersion dans H_2SO_4 0.5M pour 2.76 g.L^{-1} de l'HEAH.

Conclusion

L'augmentation de la concentration de l'huile essentielle de *l'Artemisia herba alba* utilisé comme inhibiteur est accompagnés d'une diminution de la densité du courant de corrosion et par suite l'augmentation de l'efficacité inhibitrice est atteint 88.3 % pour 2.76 g/L pour le milieu sulfurique 0.5M au bout de 6 heures d'immersion à 25°C.

L'addition de l'HEAH à une solution d' H_2SO_4 0.5M retarde la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène. Ces résultats indiquent que cet inhibiteur organique a un effet d'inhibition sur les réactions cathodiques. Par conséquent, l'HEAH peut être classé comme un inhibiteur cathodique.

L'huile de *l'Artemisia herba alba* sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier en milieu acide, même à faible concentration. L'HEAH sont plus performants en milieu HCl 1M qu'en milieu H_2SO_4 0.5M, cela est du probablement au fait que les ions SO_4^{2-} s'adsorbent plus que les ions Cl^- sur la surface métallique et la taille des ions sulfates qui sont plus volumineux que des ions Cl^- , donc occupent plus de sites actifs sur la surface et laissent de sites aux molécules de l'huile. D'autre part, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ceci explique a plus forte efficacité inhibitrice de l'huile HCl comparée à celle obtenu en milieu H_2SO_4 .

L'étude de la morphologie de la surface de l'acier par MEB montre l'existence d'un dépôt adhérent qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal. L'adsorption de L'HEAH sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir dans les deux acides.

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans deux milieux acides (Chlorhydrique et Sulfurique) par deux types d'huile essentielle ; l'huile essentielle d'*Artemisia Mesatlantica* et l'autre d'*Artemisia herba alba*. Les plantes de la flore marocaine, biodégradable et respectueuse de l'environnement, les huiles sont des candidats potentiels à la protection d'aciers en milieux acides.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices des huiles de ces deux plantes s'est articulée autour de deux axes principaux.

Le premier a été consacré à la détermination du rendement, de la composition chimique et des propriétés inhibitrice des huiles essentielles extraites de l'armoise de montagne *Artemisia (mesatlantica, Artemisia herba alba)* récoltée dans la région entre Ifrane et Boulmane (Maroc) en Mars 2008. Le rendement moyen en huiles essentielles du genre *Artemisia* est 0,7 %. Les analyse des l'huiles essentielles *des plantes* a été réalisée par CG / FID et CG / SM, Ont permis d'identifier environ 82,9% des produits volatiles totaux de cette essence. La β -thujone (33,9 %) constitue le principal composé identifié suivi du camphre (7,5 %) et 1,8- cinéole (6,9%) et du Sbinène (6 %) et α -thujone (5,5 %).

Cette étude nous a permis également d'établir la composition chimique de l'huile essentielle de romarin d'El Jadida et de Boulmane.

L'analyse de la composition chimique de l'huile essentielle d'El Jadida montre qu'elle est riche en α -pinène (16,66%), Eucalyptol (14,06%), Camphre (11,76%), Bornéol (14,68%). L'huile essentielle de romarin de Boulmane, son profil chimique est dominé par la présence de l'Eucalyptol avec un pourcentage de 42%.

Les résultats obtenus, dans cette étude, montrent que deux l'huiles essentielles du genre *Artemisia* (*Mesatlantica* et *herba alba*) présente, *in vitro*, une activité inhibitrice importante contre la corrosion. Les composants majeurs comme la β -thujone, le camphre et le 1,8 cinéole peuvent être responsable de la différenciation de l'activité inhibitrice contre la corrosion.

Le deuxième volet du notre travail a été consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur des huiles sur l'acier doux en milieux acides : chlorhydrique et sulfurique par deux l'huiles essentielle de deux plantes : *Artemisia herba alba* et *Artemisia Mesatlantica*. Pour ce faire, l'influence de la concentration, la température sur les processus de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur a été étudiée par les techniques de perte de poids et les 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 (MEB) et par spectroscopie des photoélectrons (XPS). Les résultats obtenus montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 3g/L.

En milieu HCl le rendement d'efficacité de l'huile *Artemisia mesatlantica* a atteint 91% et de 95% pour l'*Artemisia herba alba* à 30°C, dans H₂SO₄ le rendement d'efficacité de l'huile d'*Artemisia herba alba* est de 87% à 30°C.

Les courbes de polarisation ont montré une diminution de la densité des courants anodique et cathodique en fonction de la concentration. Les diagrammes d'impédance ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations étudiées. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges à l'interface métal/électrolyte. L'amplitude des diagrammes est affectée par la variation de la concentration, en effet, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration.

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 25-70 °C. Ils ont montrés que l'augmentation de la température induit une diminution de l'activité inhibitrice, notamment pour les huiles de genre *Artemisia*, qui semble être critique à la température de 70 °C. En effet, pour une concentration de 3g/L, le pouvoir protecteur de 91% à 25 °C n'est plus que de 52% à 70 °C. De plus, le tracé des différentes isothermes (Langmuir, El-Awady, Temkin et Frumkin) a montré que l'adsorption des huiles obéit à l'isotherme de Langmuir et le modèle d'El-Awady pour nos deux huiles. Ces modèles suppose que l'adsorption est monomoléculaire et que les interactions entre particules absorbées sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence la physisorption des molécules de l'huile sur la surface à travers plusieurs paramètres thermodynamiques : l'énergie d'activation (E_a) du processus de dissolution de l'acier qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur ; les valeurs positives de l'enthalpie d'activation (ΔH_a) et les valeurs élevées de l'entropie d'activation (ΔS_a). La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température suggère également la physisorption des molécules de l'huile.

Les observations par microscopie à balayage (MEB) confirment la présence d'une couche protectrice formée sur la surface de l'acier doux pour les deux L'huile.

Finalement, ce travail nous a permis de mettre en valeurs les propriétés inhibitrices des huiles de deux genres d'*Artemisia* avec des pourcentages d'inhibition similaires, voire plus élevés que ceux que l'on retrouve dans la littérature.

Les perspectives intéressantes de ce travail seraient :

- Valoriser l'inhibition de l'huile de romarin contre la corrosion par les trois méthodes.
- D'élargir le champ d'étude des familles de métabolites primaires et secondaires tel que les flavonoïdes les alcaloïdes et les tannins qui se trouvent dans la plante mais en améliorant les méthodes d'extraction par des méthodes plus douces et propres. C'est-à-dire une méthode

d'extraction faisant appel à des solvants d'extractions moins toxiques tels que l'eau et l'éthanol. Cela permettrait, d'une part, de réduire ou d'éliminer l'usage ou la formation de substances chimiques dangereuses et d'autre part, de trouver des substituts naturels et biocompatibles aux actuelles molécules particulièrement toxiques.

- D'utiliser ces extraits naturels comme additifs anticorrosifs pour peintures base aqueuse. En effet, l'utilisation de ces extraits naturels permettrait de rompre avec les moyens de protection classique utilisés dans les peintures industrielles bases aqueuses (résine acrylate ou alkyde). Ils permettraient de supprimer les métaux lourds tels que le zinc présents dans les additifs actuels et leur dissémination progressive dans l'environnement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **A. Ostovari**, S.M. Hoseinie, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1935.
- [2] **P. B. Raja**, M. G. Sethuraman, *Mater corros.* 60 (2009) 22.
- [3] **J. Stoöckigt**, Y. Sheludko, M. Unger, I. Gerasinmenko, H. Warzecha, D. Stoöckigt, *J. Chromatogr. A*, 967 (2002) 85.
- [4] **Hmamouchi M.** Les plantes médicinales et aromatiques marocaines. Editions Fedala, Mohammedia 1999.
- [5] **Gazengel J-M.**, Orecchioni A-M. Le préparateur en pharmacie. 2ème édition. Ed. Lavoisier, Paris, 2013.
- [6] **Larousse médicale.** 3ème Ed Larousse, Boulogne, 2001.
- [7] **Lorrain E.** 100 questions sur la phytothérapie. Ed. La boétie, Italie 2013.
- [8] **Lardry J-M**, Haberkorn V. L'aromathérapie et les huiles essentielles. *Kinesither Rev* 2007; 61 : 14-7.
- [9] **Franchomme P.**, Pénœl D, Jollois R. L'aromathérapie exactement- Encyclopédie de l'utilisation thérapeutique des huiles essentielles. Fondements, démonstration, illustration et applications d'une science médicale naturelle. Editions Jollois, 1990, 445p.
- [10] **Abrassart JL.** Aromathérapie essentielle : huiles essentielles ; parfums pour le corps et l'âme. Editions Guy trédaniel 1997, 271p.
- [11] **Couic-Marinier F.**, Lobstein A. Les huiles essentielles gagnent du terrain à l'officine. *Actualités pharmaceutiques* 2013; 52 (525) : 18-21.
- [12] **Roulier G.** Les huiles essentielles pour votre santé : traité pratique d'aromathérapie. Propriétés et indications thérapeutiques des essences de plantes. Editions Dangles, 1990.
- [13] **Nogaret-Ehrhart A-S.** La phytothérapie : se soigner par les plantes. Ed. Eyrolles, Paris 2008.
- [14] **Benabid A.** Flore et écosystème du Maroc : évaluation et préservation de la biodiversité. Edit. Ibis Press, Paris, et Kalila Wa Dimna, Rabat. 2000, 360p.
- [15] **Fennane M.**, Ibn Tattou M. Catalogue des plantes vasculaires rares, menacées ou endémiques du Maroc, *Boccone* 1998 ; 8 : 5-243.
- [16] **Benkhniq O.**, Zidane L., Fadli M., Elyacoubi H., Rochdi A. & Douira A. Etude ethnobotanique des plantes médicinales dans la région de Mechraâ Bel Ksiri (Région du Gharb du Maroc). *Acta Bot. Barc.* 2010-2011; 53: 191-216.

- [17] **Mehdioui R.** & Kahouadji A. Etude ethnobotanique auprès de la population riveraine de la forêt d'Amsittène : cas de la Commune d'Imi n'Tlit (Province d'Essaouira). Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, section Sciences de la Vie, **2007**; 29 : 11-20.
- [18] **El rhaffari L.**, Zaid A. Pratique de la phytothérapie dans le sud-est du Maroc (Tafilalet). Un savoir empirique pour une pharmacopée rénovée In : Des sources du savoir aux médicaments du futur. Montpellier : IRD Éditions, **2002**.
- [19] **El rhaffari L.**, zaid A., et El alami F. Valorisation et protection de la flore utilisée en médecine traditionnelle dans le Tafilalet et les environs, Minbar Al Jamiâa, 1999; 1 : 183-189.
- [20] **Hadouche YA.** Traitement des affections bucco-dentaires par les plantes médicinales marocaines. Thèse en Médecine Dentaire **2000**. Faculté de Médecine Dentaire, Rabat.
- [21] **Hseini S.** Kahouadji A. Étude ethnobotanique de la flore médicinale dans la région de Rabat (Maroc occidental). Lazaroa **2007**; 28: 79-93.
- [22] **Lahsissene H.**, Kahouadji A., Tijane M. & Hseini S. Catalogue des plantes médicinales utilisées dans la region de zaër (Maroc occidental). Lejeunia **2009**; 186.
- [23] **Ghourri M.**, Zidane L. & Douira A. Usage des plantes médicinales dans le traitement du Diabète Au Sahara marocain (Tan-Tan). J Anim Plant Sci. **2013**; 17 :2388- 2411.
- [24] **Salhi S.**, Fadli M., Zidane L., Douira A. Etudes floristique et ethnobotanique des plantes médicinales de la ville de Kénitra (Maroc). Lazaroa. **2010**; 31 : 133-146.
- [25] **El Midaoui M.**, Maataoui A., Benbella M., Houssa AA., Labazi N. Ethnobotanical study of some aromatic and medicinal plants in the Middle Atlas mountains of Morocco. Nat Prod Commun. **2011**; 6(10):1455-8.
- [26] **Guessous H.** La phytothérapie dans le traitement des parodontopathies au Maroc : « enquête épidémiologique ». Thèse en Médecine Dentaire **2013**. Faculté de Médecine Dentaire, Rabat.
- [27] **Zeggwagh AA1**, Lahlou Y, Bousliman Y. Survey of toxicological aspects of herbal medicine used by a herbalist in Fes, Morocco. Pan Afr Med J. **2013**;14:125.
- [28] **Kasonia K.**, **1997**. Une reconnaissance des savoirs paysans. Plantes médicinales et médecine vétérinaire traditionnelle d'Afrique centrale. Pharmacopée Vétérinaire Traditionnelle, Thèse de docteur en sciences vétérinaires, Université de Liège, p 387.
- [29] **Tahrouch S.**, Rapior S., Mondolot C.L., Idrissi H. A., Bessiere J.M., et Andary C., **2002**. Peganum harmala: Source combinée d'arômes et de colorants. Reviews in Biology and Biotechnology by the Moroccan Society of Biology in Canada; Vol.2, No 2, pp. 33-37.
- [30] **Baerts M.**, Lehmann J., Ansay M., Kasonia K., **1996**. Quelques plantes utilisées en médecine vétérinaire traditionnelle en Afrique sub-saharienne. Une banque de données, Sous-

réseau PRELUDE : Santé, productions animales, environnement, CTA et Presses Universitaires de Louvain, 154 p.

[31] **Roberto F.V.** and James E.S., **2000**. Chemical characterization of basil (*Ocimum* spp.) Found in the markets and used in traditional medicine. In brazil. *Economic Botany* 54(2) pp. 207– 216.

[32] **Kasonia K.**, Ansay, M., Gustin, P., Plume, C., **1993**. « Ethnobotanique du traitement de l'asthme au Kivu (Zaïre) », *Belg. Journ. Bot.*, 126, 1, pp. 20-28.

[33] **Kasonia K.**, **1995**. Screening préliminaire d'extraits de plantes utilisées dans les maladies respiratoires au Kivu (Zaïre) », *Belg. Journ. Bot.*, 128, 2, pp. 165-175.

[34] **Kasonia K.**, Ansay, M., **1996**. Exploration in vitro de l'activité bronchorelaxante d'extraits méthanoliques de *Cassia didymobotrya* Fresen », *Al Biruniya, Rev. Mar. Pharm.*, 12, 1, 7- 22.

[35] **Pelt J.M.**, **1990**. L'ethnopharmacologie à l'aube du troisième millénaire, *Ethnopharmacologie : sources, méthodes, objectifs*, Paris, Metz, ORSTOM et SFE, pp. 20-25.

[36] **Remmal A.**, Tantaoui E.A., Bouchikhi T& Ettayebi M., **1993** Inhibition if antibacterial activity of essential oils by Tween 80 and Ethanol in liquid medium. *J. pharm. Belg* ; 48, 5, 352-356.

[37] **Epstein E.**, **1972**. Mineral Nutrition of plants: Principles and Perspectives. Willey and Sons, New York.

[38] **Brownleader M.**, McNally P., Davies G., Treva M., Dey P.M, **1997**. Elicitorinduced extensin insolubilization in suspension-cultured tomato cells. *Phytochemistry*; 46, 1, 1-9.

[38] **Brownleader M.D.**, Harbone J.B., Dey P.M., **1997**. Carbohydrate metabolism: primary metabolism of monosaccharides. Dans : *Plant Biochemistry*, Academic Press, 111

[39] **Taiz L.** et Zeiger E., **1998**. *Plant Physiology*. Sinauer Associates, Inc., Publishers, 2nd ed., Sunderland.

[40] **Braz F.R.**, **1999**. Brazilian phytochemical diversity: bioorganic compounds produceci by secondary metabolism as a source Of new scientific development, varied industrial applications and to enhance human health and the quality or life. *Pure Appl. Chem*; 71, 9, 1663-1672.

[41] **Contin A.**, Heijden R., Hoopen H.J.G., Verpoorte R., **1998**. The inoculum size triggers tryptamine or secologanin biosynthesis in a *Catharanthus roseus* cell culture. *Plant Science*; 139, 205-211

[42] **Bramley P.M.**, **1997**. Isoprenoid Metabolism. Dans : *Plant Biochemistry*, Academic Press, 416.

- [43] **Strack D., 1997.** Phenolic metabolism. Dans : Plant Biochemistry, Academic Press, 387.
- [44] **Wink M., 1999.** Plant secondary metabolites from higher plants: biochemistry, function and biotechnology. Biochemistry of Plant Secondary Metabolism, Sheffield Academic, 1-16
- [45] **Bernard P., Lallemand M. et Balansard G., 1974.** Etudes des acides aromatiques et des composés flavonoïdes des feuilles de Globulaire. Plante médicinale et phytothérapie, Tome Viii ; n 3, 174-179.
- [46] **Pell A.N., Woolston T.K., Nelson K.E. and Schofield P., 2002.** Tannin biological activity and bacterial tolerance. Department of animal science, Cornell university, Ithaca, NY 14853, USA.
- [47] **Yoshida. Y. And H. Kumka., 1978.** Interconversion of high and low spin states of Cytochrome p-450. Solubilized from yeast microsoms. J. Biochem. 71: 951-918.
- [48] **Schwarz K., Tarnes W., Lebensm Z., Unters F., 1992.** Antioxidative constituents of *Rosmarinus officinalis* and *salvia officinalis*. I. Determination of phenolic diterpenes with antioxidative avtivity amo,gst tocochromanols using HPLC. Institutes of Food Science; 195, 2, 95-98.
- [48] **Schwarz K., Tarnes W., Lebensm Z., Unters F., 1992.** Antioxidative constituents of *Rosmarinus officinalis* and *salvia officinalis*. II. Isolation of carnosic acid and formation of other phenolic diterpens. Institutes of Food Science; 195, 2, 99-103.
- [49] **Satue G. M. T., Heinonen M., 1997.** Journal of Agricultural and Food Chemistry 45: 3362- 3367.
- [50] **Buchbauer, G., Jäger, W., Jirovetz, L., Ilmberger, J., Dietrich, H.** Therapeutic properties of essential oils and fragrances. In: Bioactive Volatile Compounds from Plants, (R. Teramishu, R. G. Buttery and H. Sugisawa, eds). ACS Symposium Series 525 Washington DC: Amer. Chem. Soc., **1993**, 159-165.
- [51] **Robert, G.** Les Sens du Parfum. *Osman Eroylles Multimedia.* **2000**, Paris. p. 224, France.
- [52] **Roulier, G.** " Les huiles essentielles pour votre santé ". Traité pratique d'aromathérapie propriétés et indications thérapeutiques des essences de plantes. Edt. Dangles. France, 1992.
- [53] **Sell, C.S.** *The Chemistry of Fragrance. From Perfumer to Consumer.* 2nd edition. The Royal Society of Chemistry. **2006**, Cambridge. p. 329.
- [54] **AFNOR**, Huiles essentielles, Tome 1- Echantillonnage et méthode d'analyse, Tome 2- Vol.1 et 2, Monographies relatives aux huiles essentielles, 6ème édition. Afnor, Paris, 2000, France.

- [55] **Garnero, J.** Les huiles essentielles. Techniques de l'ingénieur, K 345, 1996, Paris, France.
- [56] **Durvelle, J.P.** Fabrication des essences et des parfums : Extraction des essences et des parfums par distillation, par expression et par les dissolvants. J. Fritsch, 1893, Paris, France.
- [57] **Durvelle, J.P.** Fabrication des essences et des parfums : Chimie des parfums. Desforges, Girardrot et Cie, 1930, Paris, France.
- [58] **Richard H., 1989.** Les arômes. Cahiers de nutrition et de diététique. XXIV, 2, p.2-6.
- [59] **Bakker M., Baas W., Sijm D. and Kolloffel C., 1998.** Extraction and identification of leaf wax of *L. sativa* and *P. major*. *Chapter 3. . Phytochemistry*; 47: 1489-1493.
- [60] **Zabaras D. and Grant W.S., 2001.** The Effect of Mechanical Wounding on the Composition of Essential Oil from *Ocimum Minimum* L. Leaves. *Molecules* , 6, 79-86
- [61] **Collin G., 1997.** L'industrie des produits Aromatiques végétaux et son marché. *INFOESSENCES*. Bulletin sur les huiles essentielles ; Numéro 6.
- [62] **Grysole J., 1996.** L'avenir des extraits végétaux au Québec : Il n'est pas que dans les conifères. *INFO-ESSENCES*. Bulletin sur les huiles essentielles. Numéro 2.
- [63] **France-Ida J., 1996.** Sondage: Les huiles essentielles au Québec. *INFO-ESSENCES*. Bulletin sur les huiles essentielles. Numéro 3.
- [64] **Bruneton, J., Pharmacognosie-Phytochimie-Plantes médicinales, 1999, 3.Ed. Tec & Doc, Paris.**
- [65] **Lardy, J.; Haberkorne, V., Kinesither Rev, 2007, 61, 14-7.**
- [66] **Brada, M.; Bezzina, M.; Marlier, M.; Carlier, A.; Lognay, G., Biotechnol. Agron. Soc. Environ, 2007, 11(1), 3-7.**
- [67] **Falmini. G.; Tebano, M.; Ciano.P. L.; Ceccarini, L.; Ricci, S. A., Longo, I., Journal of Chromatography A, 2007, 1143, 36-40.**
- [68] **Bendahou, M.; Muselli.A., Grignon. Grignon- Dubois, M.; Benyoucef, M.; Desjobert, J. M.; Bernardini, A.F.; Costa, J., Food chemistry, 2008, 106, 132-139.**
- [69] **Bocevskaa, M.; Sovova, H., The journal of supercritical fluids, 2007, 40, 360-367.**
- [70] **Gaspar, F.; Santos, S.; King, M.B., Ind. Eng. Chem. Res, 2000, 39(12), 4603-4608.**
- [71] **Bruneton, J.** Pharmacognosie. Phytochimie. Plantes médicinales. 3e édition. Ed. Tec et doc. 1999, Paris, France.
- [72] **Amiot, J., Thymus vulgaris, un cas de polymorphisme chimique pour comprendre l'écologie évolutive des composés secondaires. 2005.** Thèse de Doctorat, Université Montpellier, ENSA.
- [73] **Bruneton, J., Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. 1999.**

- [74] **Bruneton, J.**, *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales*. **2009**, Paris; Cachan: Éditions Tec & Doc ; Éditions médicales internationales.
- [75] **Duval, L.**, *Les huiles essentielles à l'officine*, **2012**. Thèse de Doctorat, Ufr de medecine et de pharmacie de ROUEN.
- [76] **Narishetty, S.T.K.** and R. Panchagnula, *Transdermal delivery of zidovudine: effect of terpenes and their mechanism of action*. Journal of Controlled Release, **2004**. **95**(3): p. 367-379.
- [77] **Werker, E.**, E. Putievsky, U. Ravid, N. Dudai, and I. Katzir, *Glandular Hairs, Secretory Cavities, and the Essential Oil in the Leaves of Tarragon (*Artemisia dracunculus* L.)*. Journal of Herbs, Spices & Medicinal Plants, **1994**. **2**(3): p. 19-32.
- [78] **Ahmadi, L.**, M. Mirza, and F. Shahmir, *The volatile constituents of *Artemisia marschaliana* Sprengel and its secretory elements*. Flavour and fragrance journal, **2002**. **17**(2): p. 141-143.
- [79] **Charchari, S.** and S. Hamadi, *Kinetic study of *Artemisia judaica* L. essential oil steam distillation*. Journal of Essential Oil Bearing Plants, 2007. **10**(4): p. 304-309.
- [80] **Guignard, J.-L.** and P. Potier, *Biochimie végétale, 2ème ED*, ed. T. 2. **2000**: Dunod.
- [81] **Fouché J.G.**, A. Marquet, and A. Hambuckers, *Les Plantes Médicinales, de la plante au médicament* Observatoire du Monde des Plantes Sart-Tilman. **2000**.
- [82] **Lucchesi, M.-E.**, *Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles*. **2005**. Thèse de Doctorat, Université de la Réunion.
- [83] **Piochon, M.**, *Étude des huiles essentielles d'espèces végétales de la flore laurentienne: composition chimique, activités pharmacologiques et hémi-synthèse*. **2008**: ProQuest.
- [84] **Bassereau, M.**, A. Chaintreau, S. Duperrex, D. Joulain, H. Leijds, G. Loesing, N. Owen, A. Sherlock, C. Schippa, and P.-J. Thorel, *GC-MS Quantification of suspected volatile allergens in fragrances. 2. Data treatment strategies and method performances*. Journal of agricultural and food chemistry, **2007**. **55**(1): p. 25-31.
- [85] **Chaintreau, A.**, D. Joulain, C. Marin, C.-O. Schmidt, and M. Vey, *GC-MS quantitation of fragrance compounds suspected to cause skin reactions. 1*. Journal of agricultural and food chemistry, **2003**. **51**(22): p. 6398-6403.
- [86] **Belaïche, P.**, *Traité de Phytothérapie et d'Aromathérapie*. **1979**, Maloine.
- [87] **Mebarka, L.**, *Contribution à l'étude de la composition chimique et de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Tinguarra sicula**. **2007**. Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif.
- [88] **Lawrence, B.M.**, *The isolation of aromatic materials from natural plant products*. **1995**.

- [89] **Souza, A.T., T.L. Benazzi, M.B. Grings, V. Cabral, E. Antônio da Silva, L. Cardozo-Filho, and O.A. Ceva Antunes**, *Supercritical extraction process and phase equilibrium of Candeia (Eremanthus erythropappus) oil using supercritical carbon dioxide*. The Journal of Supercritical Fluids, **2008**. **47**(2): p. 182-187.
- [90] **Lagunez Rivera, L.**, *Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe*. **2006**. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique De Toulouse.
- [91] **Lucchesi, M.E.**, F. Chemat, and J. Smadja, *Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation*. Journal of Chromatography A, **2004**. **1043**(2): p. 323-327.
- [92] **Lucchesi, M.E.**, F. Chemat, and J. Smadja, *An original solvent free microwave extraction of essential oils from spices*. Flavour and Fragrance Journal, **2004**. **19**(2): p. 134-138.
- [93] **Bruneton, J.**, *Pharmacognosie: phytochimie plantes médicinales*. **1993**.
- [94] **Burt, S.**, *Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review*. International journal of food microbiology, **2004**. **94**(3): p. 223-253.
- [95] **Bakkali, F.**, S. Averbeck, D. Averbeck, and M. Idaomar, *Biological effects of essential oils – A review*. Food and Chemical Toxicology, **2008**. **46**(2): p. 446-475.
- [96] **Baser, K.H.C.** and G. Buchbauer, *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications*, ISBN-10, **2010**. 1420063154.
- [97] **Hernandez Ochoa, L.R.**, *Substitution de solvants et matières actives de synthèse par un combiné «solvant/actif» d'origine végétale*. **2005**. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique De Toulouse.
- [98] **Boira H.** et Blanquer A, **1998**. Environmental factors affecting chemical variability of essential oils in Thymus piperella L. Biochemical Systematic and Ecology, 26:811-822.
- [99] **Palà-paul J.**, Perez-Alonso M.J., Velasco-Negueruel A., Pala-paul R., Sanz J., and Conejero F, **2001**. Seasonal variation in chemical constituents of Santolina rosmarinifolia L.ssp rosmarinifolia. Biochemical Systematic and Ecology, 29: 663-672.
- [100] **Yayi E.**, Joachin D. Gbenou, Léon A. Ahoussi, Moudachirou M. et Jean Claude Chalchat. C. R, **2004**. Chimie 7. 1013–1018.
- [101] **Lagunez Rivera L.**, **2006**. Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe. Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse. 331p.
- [102] **Chemat F.**, Abert Vian M. et Dangles O., **2007**. International Journal of Essential Oil Therapeutics 1.

- [103] **Bego GV.** Connaître l'essentiel sur les huiles essentielles. Ed. MDB **2003**.
- [104] **Lamendin H.** Huiles essentielles en diffusion atmosphérique. Chir. Dent. Fr **2004**; 1185 : 78-80.
- [105] **Couic-Marinier F.,** Lobstein A. Les huiles essentielles gagnent du terrain à l'officine. Actualités pharmaceutiques **2013**; 52 (525) : 18-21.
- [106] **Wegrzyn R.,** Lamendinh H. Huiles essentielles et aromathérapie bucco-dentaire. Chir. Dent. Fr 2005; 1225 :62-66.
- [107] **A.M Abdel-Gaber,** B.A. Abd-El-Nabey, I.M Sidahmed, A.M El-Zayady, M. Saadawy M, Corros. Sci. 48 (**2006**) 2765.
- [108] **E.E. Ebenso,** U.J Ekpe, W. Afri. J. Biol. Appl. Chem. 41 (**1996**) 21.
- [109] **E.E Ebenso,** U.J. Ibok, U.J. Ekpe, S. Umoren, E. Jackson, O.K Abiola, N.C. OKafor, S.Martinez, Trans of SAEST 39 (**2004**) 117.
- [110] **U.J. Ekpe,** E.E. Ebenso, U.J Ibok, J. W. Afri. Sci. Assoc. 37 (**1994**) 13.
- [111] **M. Kliskic,** J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, J. Appl. Electrochem. 30 (200) 823.
- [112] **Roulier G.** - Les huiles essentielles pour votre santé. Traité pratique d'aromathérapie : propriétés et indications thérapeutiques des essences de plantes. Edt. Dangles. France, **1992**.
- [113] **Kato T.,** Lijima H., Ishihara K., Kanek T., Hirai K., Naito Y & Okuda K. - Antibacterial effect of listerine on oral bacteria. Bull. Tokyo. Dent. Coll. **1990**. 31(4) : 301-307.
- [114] **Schwartz R.,** Davis R & Hilton T.J.- Effect of temporary cements on the bond strength of resin cement. Am. J. Dent. **1992**, 5(3) : 147-150.
- [115] **Sourai P.G.-** Antimicrobial action of dental materials used in operative dentistry : a review Odontostomatol. Proodos. **1989**, 43(5) : 399-408.
- [116] **Valnet J.-** Phytothérapie et aromatothérapie : nouvelles observations. Plantes médicinales et phytothérapie. **1974**, 8 : 229-236.
- [117] **Carnesecchi S.,** Schneider Y. Ceraline J. Duranton B., Gosse F., Seiler N. & Raul F.- Geraniol, a Component of plant essential oils, inhibits growth and polyamine biosynthesis in human colon cancer cells. J. Pharmacol. Exp. Ther. **2001**, 298(1): 197- 200.
- [118] **Siani A.C.,** Ramos M.F.S., O. Menezes-de-Lima Jr., Ribeiro-dos-Santos R., Fernandez-Ferreira E., Soares R.O.A., Rosas E.C., Susunaga G.S., Guimaraes A.C., Zoghbi M.G.B. & Henriques M.G.M.O.- Evaluation of anti-inflammatory-related activity of essential oils from the leaves and resin of species of *Protium*. Journal of Ethnopharmacology, **1999**. 66(1): 57-69.
- [119] **Taldykin O.E.-** Use of phytoncidic activity of essential oils for improving the air in sealed place. Rol Biogeotsenozkh Znach Med Mater Soveshch. **1979**, 1 : 201-203.

- [120] **Makarchuk N.M.**, Krivenko V.V., Akimov Yu.A., Smorodinskaja V.G & Marchenko K.P.- Antimicrobial activity of essential oils-peppermint, lavender, wormwood & lemon. *Khim. Vzaimodeistvie. Rast.* **1981**, 1: 146-150.
- [121] **Inyoue S.**, Goi H., Miyouchi K., Ogihara M & Iwanami I. - Inhibitory effect of volatil components on the proliferation of bacteria. *Bokin.Bobai.* **1983**. 11 : 609-615.
- [122] **Mallea M.**, Soler M., Anfosso F & Charpin J. – Activité antifongique d'essences aromatiques. *Pathol. Biol.* **1979**, 27: 597-602.
- [123] **Maruzzella J.C.**- The germicidal properties of perfume oils perfumery chemicals. *Am. Perfum. Cosmet.* **1962**, 77(1): 67-72.
- [124] **Roulier G.** - Les huiles essentielles pour votre santé. *Traité pratique d'aromathérapie : propriétés et indications thérapeutiques des essences de plantes.* Edt. Dangles. France, **1992**.
- [125] **Vargas I.**, Sanz I. & Prima-Yufera E. – Antimicrobial and Antioxidant compounds in the nonvolatile fraction of expressed range essential oil. *J. Food Prot.* **1999**, 62(8): 929-932
- [126] **Lis-Balchin M.**, Buchbauer G., Hirtenlehner T. & Resch M. – antimicrobial Activity of Pelargonium essential oils added to a quiche filling as a model food system. *Lett Appl Microbiol.* **1998**, 27(4): 207-210.
- [127] **Lachowicz K.J.**, Jones G.P., Briggs D.R., Bienvenu F.E., Wan J., Wilcock A. & Coventry M.J. –The synergistic preservative effects of the essential oils of sweet basil (*Ocimum basilicum* L) against acid-tolerant food microflora. *Lett Appl Microbiol.* **1998**, 26(3): 209-214.
- [128] **Hammer K.A.**, Carson C.F. & Riley T.V.- Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. *J. Appl Microbiol.* **1999**, 86(6): 985-990.
- [129] **Fenaroli G.** – Fenaroli's Handbook of flavor ingredient, 3rd ed.CRC Press, Inc., Boca Raton, Fla. **1995**.
- [130] **Bilgrami K.S.** ; Sinha K.K & Sinha A.K ; -Inhibition of aflatoxin production and growth of *Aspergillus flavus* by eugenol, onion, and garlic extracts. *Indian. J. Med. Res.* **1992**, 96, 171-175.
- [131] **Busta F.F** & foegeding P.M.- Chemical food preservatives. In S. block. “ Disinfection, sterilization and preservation ”, **1980**, 656-694. Lea and febiger Eds, Philadelphia. USA.
- [132] **Hitokoto H.**, Morozomi S., Wauke T., Sakai S & Kurata H. - Inhibitory effects of spices on growth and toxin production of toxigenic fungi. *Appl. Environ. Microbil.* **1980**, 39 : 818-822.
- [133] **Tuberculosis prevention Trial** - Trial of BCG vaccines in South India For Tuberculosis prevention. First report. *Bull. Wld. Hlth. Org.*, **1979**, 57 : 819-827.

- [134] **a- Beraoud L.**, Bessière J.M. & Tantaoui Elaraki A. – Chemical composition of the essential oils of selected plant materials used in Moroccan cuisine. *Al-Birunya Rev. Mar. Pharm.*, **1991**, 7, 49-69.
- [135] **b- Beraoud L.** -Effet de certains épices et plantes aromatiques et leurs extrait sur la croissance et la toxinogénèse d'*Aspergillus parasiticus* NRRL 2999. Thèse 3ème cycle. **1990**. Faculté des sciences de Rabat. Maroc.
- [136] **Beuchat L.R** ; -Sensitivity of *Vibrio parahaemolyticus* to spices and organic acids. *J. Food. Sc.*, **1976**, 41, 899-902.
- [137] **Madhyasta M.S & Bhat R.V.**- *Aspergillus parasiticus* growth and aflatoxin production on black and white pepper and the inhibitory action of their chemical constituents. *Appl. Environ. Microbiol.* **1984**, 48: 376-379.
- [138] **Lamendin, H.**; Toscano,G.; R equirand, P., *EMC-Dentisterie*, **2004**, 1, 179-192.
- [139] **Joulain D.** Modern methodologies applied to the analysis of essential oil and other complex natural mixture: use and abuse, *Perfumer & Flavorist*, **1994**; 19: 5-17.
- [140] **Schwedt G.** Méthodes d'analyse. **1993**, Ed. Flammarion.
- [141] **Caude M.** et Jardy A. Méthodes chromatographiques. Base documentaire : Techniques d'analyse. **1996**. Référence : P1445.
- [142] **Bruneton J.** Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. 1999, 3ème édition, Ed. TEC et DOC, Paris.
- [143] **Audigie C.L.**, Dupon G. et Zonsgain F. Principes des méthodes d'analyse biochimique. T1, 2ème ED. Doin, Paris, 1995, p. 44.
- [144] **De Maack F.** et Sablier M. Couplage chromatographiques avec la spectrométrie de masse. Bases documentaires, Techniques d'analyse. **1994**. Référence: P2614.
- [145] **Desjobert J. M.**, Bianchini A., Tommy P., Costa J. et Bernardini A. F. Etude d'huiles essentielles par couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse. Application à la valorisation des plantes de la flore Corse. *Analysis* **1997**; 25 (6) : 13- 16.
- [146] **Paolini J.** Caractérisation des huiles essentielles par cpg/ir, cpg/sm-(ie et ic) et rmn du carbone-13 de cistus albidus et de deux asteraceae endemiques de corse : eupatorium cannabinum subsp. corsicum et doronicum corsicum. Thèse de doctorat. **2005**
- [147] **Cavalli, J.-F.**, thèse de doctorat "Caractérisation par CPG/IK, CPG/SM et RMN du carbone- 13 d'huiles essentielles de Madagascar" , **2002**, Université de Corse Pascal Paoli.
- [148] **Koffi, M.K.** ; Kanko, K. ; Ramiarantsoa, H. ; Figueredo, G. ; Chalchat, J.-C. ; Bessière, J.-M.; Koukoua, G.; N'Guessan, Y. T., *C. R. Chimie*, **2004**, 7, 997-1002.
- [149] **El Kalamouni, C.**, thèse de doctorat " Caractérisations chimiques et biologiques d'extraits de plantes aromatiques oubliées de Midi-Pyrénées " , **2010** , Université de Toulouse

- [150] Audigie C.L., Dupon G. et Zonsgain F. Principes des méthodes d'analyse biochimique. T1, 2ème ED. Doin, Paris, **1995**, p. 44.
- [151] **Günther H.**, La spectroscopie de RMN. Principes de base, concepts et applications de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone-13 en chimie, Ed Masson, Paris, 1994.
- [152] **Platzer N.** Application de la RMN à la détermination des structures. Base Documentaire, Techniques d'analyse, Référence : P1092, **2002**.
- [153] **Eisenhut M.** The toxicity of essential oils. Int J Infect Dis 2007; 11(4): 365-6.
- [154] **Couic-Marinier F.**, Lobstein A. Mode d'utilisation des huiles essentielles. Actual pharm **2013**; 52 (525) : 26-30.
- [155] **Sivropoulou, A.**, Papanikolaou E., et *al.* Antimicrobial and cytotoxic activities of origanum essential oils. J Food Chem 1996; 44: 1202-5.
- [156] **Chaouki W.**, Leger DY., Eljastimi J., Beneytout JL., Hmamouchi M. Antiproliferative effect of extracts from Aristolochia baetica and Origanum compactum on human breast cancer cell line MCF-7. Pharm Biol. 2010; 48(3):269- 74.
- [157] **Inouye, S.** Laboratory evaluation of gaseous essential oils (Part 1). Int J Aromather **2003**; 13 (2-3): 95-107.
- [158] **Franchomme, P.**, Pénoël D., et *al.* L'aromathérapie exactement. **1990**, R. J. Editeur. Limoges.
- [159] **VLATKA VAJS**, Sne@ana Trifunovic, Pedja Janackovic, Marina Sokovic, Slobodan Milosavljevic and Vele Tecevic. Antifungal activity of davanone-type sesquiterpenes from Artemisia lobelii var. conescens. J. Serb. Chem. Soc. 69 (11) 969–972, **2004**.
- [160] **Serge Ville Croix (Genève 2004)** «Guide pratique des moxas Traitement des maladies ».
- [161] « **Inventaire de la biodiversité 2005** ».Projet d'aménagement et de protection des massifs forestiers de la province d'Ifrane - Parc National d'Ifrane.
- [162] **Ouyahya, Aicha** *Bulletin de l'Institut Scientifique*, Rabat, **1982**, n 6, 89 - 103 « Étude d'une combinaison nouvelle d'armoise au Maroc *Artemisia negrei* ouyahya *A.mesatlantica* var. *Subsimplex* HUMBERT ET MAIRE ».
- [163] **L.N. Putilova** et al., Metallic Corrosion inhibitors, Pergamon Press, NY, **1960**, 196.
- [164] **Floret CH.**, Pontannier R. R., L'aridité en Tunisie présaharienne, climat, sol, végétation et aménagement. Trav. Docum., **1982**, ORSTOM n° 155, p. 544.
- [165] **Saleh N.**, El-Nougoumy S., Abd-Allah M., Abou-Zaid M., Dellmonica G. ,Chopin J., Phytochemistry, **1985**, 24(01): 201- 203.

- [166] **Evenari M.**, Schulze ED., Lange OL., Kappen L., Buschbom U., Long-term effects of drought on wild land cultivated plants in the Negev desert I Maximal rates of net photosynthesis. *Oecologia (Berl.)*, **1980**, 45 (1): 11-18.
- [167] **Fenardji F.**, Klur M., Furlon C., Ferrando R., White *Artemisia (Artemisia herba-alba L.)*. *Rev. Elev. Med. Vet. Pays Trop.*, **1974**, 27(2):203-6.
- [168] **Aidoud A.**, Les écosystèmes Armoise blanche (*Artemisia herba-alba* Asso). II: Phytomasse et productivité primaire. *Biocénoses*, **1989**, 2 : 70-90.
- [169] **Da Silva J. A.**, Mining the essential oils of the Anthemideae. *African Journal of Biotechnology* December **2004**, 3(12), 706-720.
- [170] **Lüttge U.**, Kluge M., Bauer G., *Botanique: traité fondamental (traduction française)*. Ed. Tec. & doc. Lavoisier, Paris, **1992**, 205-218 p.
- [171] **Duke J.**, *Handbook of phytochemical constituents of gras herbs and other economic plants*. Boca. Raton, FL. CRC Press **1992**.
- [172] **Segal R.**, Breuer A., Feuerstein I., *Phytochemistry*, **1980**, 19(12): 2761 2762.
- [173] **Segal R.**, Eden L., Danin A., Kaiser M., Duddeck H., *Phytochemistry*, **1985**, 24,1381-1382.
- [174] **Patocka J.**, Plucar B., *Journal of Applied Biomedicine*1, **2003**: 199–205, ISSN 1214-0287.
- [175] **Shen XL.**, Nielsen M., Witt MR., Sterner O., Bergendorff O., Khayyal M., *Zhongguo Yao Li Xue Bao. Chin. Chem. Lett.*, **1994**, 15(5):385-8.
- [176] **Friedman J.**, Yaniv Z., Dafni A., Palewitch D., *Israel. J Ethnopharmacol.* Jun, **1986**, 16(2):275-87.
- [177] **Al-Wailins**, *Clin Exp Pharmacol Physiol.* Jul. **1986**, 13(7):569-73.
- [178] **Mucciarelli M** and Maffei M., **2002**, *Artemisia: Introduction to the Genus* Vol. 18 Ed Colin W.W. in Taylor & Francis. Ed. London and New York. pp: 10-16.
- [179] **Kundan S.**, and Anupam S., **2010**, The Genus *Artemisia*: A Comprehensive Review. *J. Pharm. Biol.*pp:1-9.
- [180] **Mirjalili. M.H.**, Tabatabaei S.M.F., Hadian J., Nejad S.E.,and Sonboli. A, **2007**, Phenological Variation of the essential oil of *Artemisia scoparia*from Iran. *J. Essent. OilRes.* 19 : 326–329.
- [181] **Bouraoui N.**, Lafi B., *Mémoire de fin d'études supérieures section nutrition humaine*, **2003**, Tunis.
- [182] **Alshamaony, L.**, Alkhazraji, S., and Twaij, H., *J. Ethnopharmacology*, **1994**, 43(3), 167-171.

- [183] **Jakupovic, J.**, Chen, Z. L. and Bohlmann, F. *Phytochemistry*, **1987**, 26(10), 2777-2779.
- [184] **Hu, J. F.**, Zhu, Q., Bai, S. P. and Jia, Z. J. *Planta Medica*, **1996**, 62, 477-478.
- [185] **Shilin, Y.**, Robrts, M., F. and Philipson, J., D. *Phytochemistry*, **1989**, 28(5), 1509-1511.
- [186] **Abu-Zarga, M.**, Qauasmeh, R., Sabri, S., Munsoor, M. and Abdella, S. *Planta Medica*, **1971**, 61, 242-245.
- [187] **Khafagy, S.**, M. Gharbo, S., A. And Sarg, T., M. *Planta Medica*, **1971**, 20, 90.
- [188] **Sharma, S.**, K. And Ali, M., J. *Nat. Prod.*, **1991**, 59, 181-184.
- [189] **Tan, R.**, X., Lu, H., Wolfender, J., L. Yu, T., T. Zheng, W., F., Yang, L., Gafner, S. and Hostettmann, K. *Planta Medica*, **1999**, 65, 64-67.
- [190] **Abu-Niaag, L.**, Abu-Zarga, M., Sabri, S. and Abdella, S. *Planta Medica*, **1993**, 59(1), 42-45.
- [191] **Francis Joannès.**, Dictionnaire de la civilisation mésopotamienne. Ed Robert Laffont, **2001**, ISBN 2221092074.
- [192] **IPNI.** The International Plant Name Index.
- [183] **Nabli M. A.**, Essai de synthèse sur la végétation et la phyto-écologie tunisiennes, tome I. Ed. MAB **1989** (Faculté des sciences de Tunis) ; 186-188 p.
- [194] **BELLAKHDAR J.**, **1997**, La pharmacopée marocaine traditionnelle. Médecine arabe ancienne savoirs populaires. Ibis Press.
- [195] **SHAPIRO S.**, Meier A. and Guggenheim B., **1994** , The antimicrobial activity of essential oils and essential oil components towards oral bacteria. *Oral. Microbiol. Immunol.* 9: 202-208.
- [196] **TWAIJI.H.A**, Al-badr.A.A ; *Ethnopharmacol.J.*, **1988**, 24(2-3), 123-126.
- [197] **NEGRE, R.**, **1962**, Petite flore des régions arides du Maroc occidental. Tome II. Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris VII.
- [198] **Nabli M. A.**, Essai de synthèse sur la végétation et la phyto-écologie tunisiennes, tome I. Ed. MAB **1989** (Faculté des sciences de Tunis) ; 186-188 p.
- [199] **Ourcival J. M.**, Réponse de deux chamaephytes de la Tunisie présaharienne à différentes contraintes et perturbations. Thèse Doc. USTL, Montpellier, **1992** :167.
- [200] **Lefloc'he.** Biologie et écologie des principaux taxons dans “ Essai de synthèse sur la végétation et la phyto-écologie tunisienne: I. Eléments de botanique et de phyto-écologie”. **1989** p.193.
- [201] **Floret CH.**, Pontannier R. R., L'aridité en Tunisie présaharienne, climat, sol, végétation et aménagement. *Trav. Docum. ORSTOM* **1982**, 155: 544.

- [202] **Evenari M.**, Schulze ED., Lange OL., Kappen L., Buschbom U., Long-term effects of drought on wild land cultivated plants in the Negev desert I Maximal rates of net photosynthesis. *Oecologia (Berl.)* **1980**, 45 (1): 11-18.
- [203] **Bouchikhi Tani, Z.**, Bendahou1, M., Khelil, M.A. Lutte contre la bruche *acanthoscelides obtectus* et la mite *tineola bisselliella* par les huiles essentielles extraites de deux plantes aromatiques d'algerie. *Lebanese Sci. J.*, **2010**, 11, 1, 55-68.
- [204] **Dahmani-Hamzani, N.**, Baaliouamer, A. Chemical composition of Algerian *Artemisia herba-alba* essential oils isolated by microwave and hydrodistillation, *J. Essent. Oil. Res.*, **2010**, 22(6), 514- 517.
- [205] **Bezza, L.**, Mannarino, A., Fattarsi, K., Mikail, C., Abou, L., Hadji-Minaglou, F., Kaloustian, J. Chemical composition of the essential oil of *Artemisia herba-alba* from Biskra (Algeria). *Phytother.*, **2010**, 8(5), 277-281.
- [206] **Dob, T.**, Benabdelkader, T., Chemical composition of the essential oil of *Artemisia herbaalba* Asso grown in Algeria. *J. Essent. Oil Res.*, **2006**, 18(6), 685-690.
- [207] Dahmani-Hamzani, N., Baaliouamer, A. Chemical composition of the Algerian essential oil of *Artemisia herba-alba* native to Dejelfa. *Riv. Ital. EPPOS*, **2005**, 40, 7-13.
- [208] **Kadri, A.**, Ben Chobba, I., Zarai, Z., Bekir, A., Gharsallah, N., Damak, M., Gdoura, R. Chemical constituents and antioxidant activity of the essential oil from aerial parts of *Artemisia herba-alba* grown in Tunisian semi-arid region. *African J. Biotech.*, **2011**, 10(15), 2923-2929.
- [209] **Sami Zouari**, Nacim Zouari, Nahed Fakhfakh, Ali Bougatef, M. A. Ayadiand Mohamed Neffati. Chemical composition and biological activities of a new essential oil chemotype of Tunisian *Artemisia herba alba* Asso. Article Number - 504A7EF21139. Vol.4(10), pp. 871-880 May **2010**.
- [210] **Boutkhil, S.**, El Idrissi, M., Amechrouq, A., Lakhlifi, T., Chakir, S. Chemical composition of the essential oil of *Artemisia herba Alba* (Asso) populations. *Phys. & Chem. News*, **2009**, 47, 133-137.
- [211] **Aziz, M.**, Karim, A., El Ouariachi, El M., Bouyanzer, A., Amrani, S., Mekhfi, H., Ziyat, A., Melhaoui, A., Bnouham, M., Legssyer, A. Relaxant effect of essential oil of *Artemisia herbaalba* Asso. On rodent jejunum contractions. *Sci. Pharm.*, **2012**, 80(2), 457-467.
- [212] **Paolini, J.**, Ouariachi, E. M., Bouyanzer, A., Hammouti, B., Desjobert, J.-M., Costa, J., Muselli, A. Chemical variability of *Artemisia herba-alba* Asso essential oils from East Morocco. *Chem. Papers*, **2010**, 64(5), 550-556.

- [213] **Aghaei, M.**, Alizadeh, M., Sharifian, I. Chemical composition of essential oil of *Artemisia herba-alba* from West Azerbaijan, Iran. *E-J. Env. Agric. & Food Chem.*, **2011**, 10(6), 2413- 2416.
- [214] **Hudaib, M. M.**, Aburjai, T. A. Composition of the essential oil from *Artemisia herba-alba* grown in Jordan. *J. Essent. Oil. Res.*, **2006**, 18(3), 301-304.
- [215] **Abou El-Hamd H Mohamed**; El-Sayed, Magdi A; Hegazy, Mohamed E; Helaly, Soleiman E; Esmail, Abeer M; et al. Records of Natural Products; Gebze 4.1 (2010): 1-25
- [216] **Salido, S.**, Altarejos, J., Nogueras, M., Sanchez, A. Chemical composition of the essential oil of *Artemisia herba-alba* Asso ssp. *valentina* (Lam.) Marcl. *J. Essent. Oil. Res.*, **2001**, 13(4), 221-224.
- [217] **Lüttge U.**, Kluge M., Bauer G., Botanique: traité fondamental (traduction française). Ed.Tec. & doc. Lavoisier, Paris, **1992**, 205-218 p.
- [218] **Duke J.**, Handbook of phytochemical constituents of gras herbs and other economic plants. Boca. Raton, FL. CRC Press, **1992**.
- [219] **Segal R.**, Breuer A., Feuerstein I., Phytochemistry, **1980**, 19(12): 2761 2762.
- [220] **Segal R.**, Eden L., Danin A., Kaiser M., Duddeck H., Phytochemistry, **1985**, 24,1381-1382.
- [221] **Patocka J.**, Plucar B., Journal of Applied Biomedicine1, **2003** : 199–205, ISSN 1214-0287.
- [222] **Edward P.Claus.**, Varro E.T., Lynn R. B., **1987**. Pharmacognosy, sixth edition. LEA et Febiger (ed):184-187.
- [223] **Haouari Mohsen** - Ferchichi Ali. *Molecules*, **2009**, 14, 1585-1594: « Essential Oil Composition of *Artemisia herba-alba* from Southern Tunisia”.
- [224] **Salido, S.**; Valenzuela, L.R.; Altarejos, J.; Nogueras, M.; Sanchez, A.; Cano, E. *Biochem. Syst. Ecol.* **2004**, **32**, 265-277: « Composition and infraspecific variability of *Artemisia herba-alba* from southern Spain”.
- [225] **Ghanmi M., B.** Satrani, A. Aafi, M.R. Isamili, H. Houti, H. El Monfalouti, K.H. Bencheqroun, M. Aberchane, L. Harki,A. Boukir, A. Chaouch, Z. Charrouf. *Phytothérapie* , **2010**, **8**, 295 – 301 : « Effet de la date de récolte sur le rendement, la composition chimique et la bioactivité des huiles essentielles de l’armoise blanche (*Artemisia herba-alba*) de la région de Guercif (Maroc oriental).
- [226] **Silvio Chericoni**, Guido Flamini, Elisabetta Campeol, Pier Luigi Cioni and Ivano Morelli, Biochemical Systematics and Ecology Volume **32** (4), **2004**, 423-429: “GC–MS analyses of the essential oil from the aerial parts of *Artemisia verlotiorum*: variability during the year”.

- [227] **Daíse Lopes-Lutz a**, Daniela S. Alviano b, Celuta S. Alviano b, Paul P. Kolodziejczyk. *Phytochemistry*, 69, **2008**, 1732–1738 Brazil: “Screening of chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of *Artemisia* essential oils”.
- [228] **S. Fellah**, M. Romdhane, M. Abderraba, **2006**, « Extraction et étude des huiles essentielles de *la Salvia officinalis*.l cueillie dans deux régions différentes de la Tunisie » *J.soc.alger.chim.*, **2006**, **16**(2), 193-202. journal de la société algérienne de chimie.
- [229] **Hassania K. BENCHEQROUN**, Mohamed GHANMI, Badr SATRANI, Abderrahman Aafi et Abdelaziz CHAOUCH. Antimicrobial activity of the essential oil of an endemic plant in Morocco, *Artemisia mesatlantica*. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, Vol. 81, 2012 p. 4 - 21
- [230] **M. Holeman**, A. Idrissi, M. Berrada, **1991**: « Flavonoids and Sesquiterpene Lactones of *Artemisia mesatlantica* ». *Planta Med* Apr; **57** (2), 198-9.
- [231] **Ouyahya A.**, Negre R., Viano J., Lozano Y., Gaydou E.M., **1990**, *Lebensmittel-wissenschaft & technologie*, 23, 528-530 : “Essential oils from Moroccan *Artemisia negrei*, *A. mesatlantica* and *A. herba alba*.”
- [232] **B. M. Lawrence**, **1989**, **14**(3), 71-6, 78-80 ‘Progress in essential oils, perfume. & flavor.’
- [233] **B. M. Lawrence**, **1981**, . **6**(1), 37-8, 43-6 “Progress in essential oils, perfume. & flavor.”
- [234] **François-Xavier Garneau**, corporation : LASEVE-UQAC, Chicoutimi (Québec) G7H 2B1 *Huiles essentielles : de la plante à la commercialisation – Manuel pratique* « le matériel végétal et les huiles essentielles ».
- [235] **Hussin, M. H.**, Kassim, M. J., *Materials Chemistry and Physics*, 125 (**2011**) 461–468.
- [236] **Abiola, O. K.**, James, A.O., *Corrosion Science*, 52 (**2010**) 661–664.
- [237] **Hssin, M. H.**, Kassim, M. J., Razali, N.N., Dahon, N.H., Nasshorudin, D., *Arabian Journal of Chemistry*, (**2011**) doi:10.1016/j.arabjc.2011.07.002.
- [238] **Ostovari, A.**, Hoseinie, S.M., Peikari, M., Shadizadeh, S.R., Hashemi, S.J., *Corrosion Science*, 51 (**2009**) 1935–1949.
- [239] **Abiola, O. K.**, Tobun, Y., *Chinese Chemical Letters*, 21 (**2010**) 1449–1452.
- [240] **Okafor, P. C.**, Ebenso, E. E., El-Etre, A. Y., and Quraishi, M. A., *International Journal of Corrosion*, Volume 2012 (**2012**) doi : 10.1155/2012/908290.
- [241] **Ben Hmamou, D.**, Salghi, R., Bazzi, Lh., Hammouti, B., Al-Deyab, S.S., Bammou, L., Bazzi, L., Bouyanzer, A., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (**2012**) 1303 – 1318.
- [242] **Ben Hmamou, D.**, Salghi, R., Zarrouk, A., Hammouti, B., Al-Deyab, S.S., Bazzi, Lh., Zarrok, H., Chakir, A., Bammou, L., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (**2012**) 2361 – 2373.

- [243] **Afia, L.**, Salghi, R., Bammou, L., Bazzi, El., Hammouti, B., Bazzi, L., Bouyanzer, A., *Journal of Saudi Chemical Society*, (2011) doi:10.1016/j.jscs.2011.05.008.
- [244] **Znini, M.**, Bouklah, M., Majidi, L., Kharchouf, S., Aouniti, A., Bouyanzer, A., Hammouti, B., Costa, J., Al-Deyab, S.S., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 691 – 704.
- [245] **Bouyanzer, A.**, Hammouti, B., Majidi, L., *Materials Letters*, 60 (2006) 2840-2843.
- [246] **Bammou, L.**, Mihit, M., Salghi, R., Bouyanzer, A., Al-Deyab, S.S., Bazzi L., Hammouti, B., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 1454 – 1467.
- [247] **Bouyanzer, A.**, Hammouti, B., *Pigment & Resin Technology*, 33 (2004) 287–292.
- [248] **Chetouani, A.**, Hammouti, B., Benkaddour, M., *Pigment & Resin Technology*, 33 (2004) 26–31.
- [249] **Saxena, A.**, Sharma, A., Saxena, D., Jain, P., *E-Journal of Chemistry*, 9 (2012) 2044-2051.
- [250] **Lahhit, N.**, Bouyanzer, A., Desjobert, J.-M., Hammouti, B., Salghi, R., Costa, J., Jama, C., Bentiss, F., Majidi, L., *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29 (2011) 127-138.
- [251] **A. Bouyanzer, B.** Hammouti, L. Majidi, “Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl”, *Materials Letters*. 60. 2840–2843(2006).
- [252] **I. A. Ammar** and F. M. El Khorafi., “Adsorbability of Thiourea on iron cathodes”., *Werkstoffe und korrosion., materials and corrosion.*, volume 24, issue 8, pages 702–707 (August 1973). DOI: 10.1002/maco.19730240806.
- [253] **EL Al-Kharafi, F.M.** and B.G. Ateya. “Effect of sulfides on the electrochemical impedance of copper in benzotriazole-inhibited media”, *Journal of the Electrochemical Society*, 149, 6, pp. 206-210. (2002).
- [254] **E. El Ouariachi, J. Paolini , M. Bouklah , A. Elidrissi , A. Bouyanzer , B. Hammouti , J.-M. Desjobert and J. Costa.**, “Adsorption properties of *Rosmarinus officinalis* oil as green corrosion inhibitors on C38 steel in 0.5 M H₂SO₄ ” ., *Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)*Vol.23 No.1 pp13-20 February (2010).
- [255] **M. Boudalia, A.** Guenbour, A. Bellaouchou , A. Laqhaili , M. Mousaddak , A. Hakiki , B. Hammouti , E.E. Ebenso, “Corrosion Inhibition of Organic Oil Extract of Leaves Of *Lanvandula Stoeckas* on Stainless Steel in Concentrated Phosphoric Acid Solution ” ., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 7414 – 7424.

- [256] **Bouyanzer A** ,Majidi l. ; Hammouti b. ; “Inhibition of Steel Corrosion in 1m HCl by Essential Oil of Cedre”, Physical & Chemical News Issn 1114-3800., Source (2007) n°37, pp. 70-74 [5 page(s) (article)].
- [257] **Benyounes Zerga, Z.** Rais, M. Sfaira, A. Elbachiri, “Lavender oil as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl”., International journal of electrochemical science, January (2009) with 109 Reads DOI: 10.1051/mattech/2009045.
- [258] **Y. El ouadi**, A. Bouyanzer, L. Majidi, J. Paolini, J. M. Desjobert, J.Costa, A. Chetouani and B. Hammouti., “*Salvia officinalis* essential oil and the extract as green corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid ” ., Journal of Chemical and Pharmaceutical Research (2014) 6(7):1401-1416.
- [259] **F. Elhadjaji, B.** Hammouti, M. Taleb , A. Abdellaoui. J. Mater. Environ. Sci. 7(5) (2016) 1642-1652.ISSN: 2028-2508.
- [260] **Dris Ben Hmamou**, Rachid Salghi, Abdelkader Zarrouk, Hassan Zarrouk Mohamed Errami, Belkheir Hammouti, Laila Afia, Lhoucine Bazzi, Lahcen Bazzi “Adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by verbena essential oil”, Research on Chemical Intermediates March (2013) Volume 39, Issue 3, pp 973–989.
- [261] **D. Ben Hmamou**, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, Lh. Bazz, H. Zarrok, A. Chakir, L. Bammou. “Corrosion Inhibition of Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium by *Chamomile Essential Oils* ”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2361 - 2373
- [262] **Y. El Ouadi**, A. Bouyanzer, L. Majidi , J. Paolini, J.-M. Desjobert, J. Costa, A. Chetouani, B. Hammouti, S. Jodeh, I. Warad, Y. Mabkhot, T. Ben Hadda. “Evaluation of Pelargonium Extract and Oil as Eco-friendly Corrosion Inhibitor for Steel In acidic Chloride Solutions and Pharmacological Properties”. *Res Chem Intermed.* DOI 10.1007/s11164-014-1802-7.
- [263] **M. Znini**, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J.-M. Desjobert , J. Costa , B. Hammouti. “Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5M H₂SO₄”. *Arabian Journal of Chemistry* (2012) 5, 467–4740.
- [264] **L. Bammou**, M. Mihit, R. Salghi, A. Bouyanzer, S.S. Al-Deyab, L. Bazzi, B. Hammouti. “Inhibition Effect of Natural *Artemisia* Oils Towards Tinplate Corrosion in HCl solution: Chemical Characterization and Electrochemical Study”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 1454 – 1467.
- [265] **M.C. Elbouchtaoui**, A. Anejjar, R. Salghi1, B. Chebli, L. M. Idrissi Hassani, M. Hmamouchi and B. Hammouti., “Inhibition of Steel Corrosion in 1 M HCl by the Essential Oil of *Thymus pallidus*”. *Der Pharma Chemica*, 2014, 6(4):406-414.

- [266] **El Ouadi**, Y., Lahhit, N., Bouyanzer, A. Elmsellem, H., Majidi, L., 2Znini, M., 4Abdel-Rahman, I., Hammouti, B., El Mahi, B. and Costa, J. “the use of essential oil of *thymus capitatus* originating from north-east morocco, as eco-friendly corrosion inhibitors of mild steel in hydrochloric acid solution”. *International Journal of Development Research*. Vol. 6, Issue, 02, pp. 6867-6874, February (2016).
- [267] **M. Bendahou**, M. Benabdellah, B. Hammouti, *Pigm. Resin Technol.* 35(2006) 95.
- [268] **A. Bouyanzer**, B. Hommouti, *Pigm. Resin Technol.* 33 (2004) 287.
- [269] **B. Benjlali**, J. Sarris, H. Richard, *Sci. Aliment.* 2 (1982) 515.
- [270] **A.B. Tadros**, A. B. Adbenabery, *J. Electroanal. Chem.* 24 (1988) 433. [réf:75]:YIN JIN YEE., Thèse: “Green Inhibitors for Corrosion Control: A Study on the Inhibitive Effects of Extracts of Honey and Rosmarinus Officinalis L. (Rosemary)”, Corrosion and Protection Centre., May 2004].
- [271] **Ambrish Singh**, Ishtiaque Ahamad, V. K. Singh, Mumtaz Ahamed Quraishi. “Inhibition effect of environmentally benign karanj (*Pongamia pinnata*) seed extract on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Volume 15, Issue 6, pp 1087-1097(June 2011).
- [272] **Ambrish Singh**, V. K. Singh, M. A. Quraishi. “Aqueous Extract of Kalmegh (*Andrographis Paniculata*) Leaves as green inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution”, *International Journal of Corrosion*, Volume 2010, Article ID 275983, 10 pages, doi:10.1155/2010/275983(2010).
- [273] **W.A.W. Elyn Amira**, A.A. Rahim, H. Osman, K. Awang, P. Bothi Raja. “Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by *Xylopia ferruginea* leaves from different extract and partitions”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 2998 – 3016, 2011).
- [274] **Emeka E. Oguzie**, ”Studies on the inhibitive effect of *Occimum viridis* extract on the acid corrosion of mild steel”, *materials chemistry and physics* 99, 441–446 (2006).
- [275] **Emeka E. Oguzi**, “Corrosion Inhibitive Effect and Adsorption behaviour of *Hibiscus sabdariffa* extract on Mild Steel in Acidic Media”, *Portugaliae Electrochimica Acta* 26,303-314 (2008).
- [276] **C.Kamal**, M.G.Sethuraman., “*Spirulina platensis*–A Novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel”. *Arabian Journal of Chemistry*, 5, 155–161(2010).
- [277] **P.Matheswaran** and A.K.Ramasamy. “A Study of Mild Steel Corrosion Using *Adhatoda vasica* (AV) Extract as Inhibitor in Different Acid Medium”, *E-Journal of Chemistry*, Volume7, Issue 4, Pages 1284-1289(2010). <http://dx.doi.org/10.1155/2010/546360>.

- [278] **P.C. Okafor**, M.E. Ikpi , I.E. Uwaha, E.E. Ebenso , U.J. Ekpe , S.A. Umoren. Inhibitory “Action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media”, Corrosion Science, 50, 2310–2317(2008).
- [279] **Pandian**, Bothi Raja; Mathur Gopalakrishnan Sethuraman. “*Solanum Tuberosum* as an Inhibitor of Mild Steel Corrosion in Acid Media”, Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 28, No.1., p77-84(2009).
- [280] **P. Bothi Raja** and M.G. Sethuraman. “Studies on the inhibition of mild steel corrosion by *Rauvolfia serpentina* in acid media”, Journal of Materials engineering and performance, 19, 761-766(2010). DOI: 10.1007/s11665-009-9441-4.
- [281] **Pandian Bothi Raja**, Mathur Gopalakrishnan Sethuraman. « Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel » materials letters., 62(17-18):2977-2979(2008).
- [282] **M.A. Quraishi**, Ambrish Singh, Vinod Kumar Singh, Dileep Kumar Yadav, Ashish Kumar Singh. “Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves”, Materials Chemistry and Physics, 122, 114–122(2010).
- [283] **M. Lebrini**, F. Robert, A. Lecante, C. Roos., “Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckii* plant”. Corrosion Science 53., 687–695(2011).
- [284] **R. Rajalakshmi**, S. Subhashini, A. Prithiba., “Acid extracts of *Ervatamia coronaria* leaves for corrosion inhibition of mild steel”. Asian Journal of chemistry, 22 (7):5034-5040(2010).
- [285] **R. Rajalakshmi** and A.S.Safina, “Staminate Flower of *Cocos nucifera* as Green Inhibitor for Mild Steel in HCl Medium”, E-Journal of Chemistry, 9(3), 1632-1644(2012).
- [286] **P.R. Vijayalakshmi**, R. Rajalakshmi, S. Subhashini. “Corrosion inhibition of aqueous extract of *Cocos nucifera* - coconut palm - petiole extract from destructive distillation for the corrosion of mild steel in acidic medium”, Portugaliae Electrochimica Acta, 29(1),9-21(2011), DOI: 10.4152/pea.201101009.
- [287] **P. R. Vijayalakshmi**, R. Rajalakshmi, S. Subhashini. “Inhibitory action of *Borassus flabellifer* linn.(Palmyra palm) shell extract on corrosion of mild steel in acidic media”. E-Journal of Chemistry, 7(3), 1055-1065(2010).
- [288] **P.R. Vijayalakshmi**, R. Rajalakshmi, S. Subhashini, “*Cocos nucifera* shell as a potential inhibitor for mild steel corrosion in acidic medium”. Asian Journal of Chemistry, 22(6): 4537-454 (2010).

- [289] **T. Santhi**, S. Manonmani. “Adsorption and inhibitive properties of ethanol extracts of *Muntingia calabura* as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media”, *Journal of Applied Sciences Research*, 6(12): 2264-2268(2010).
- [290] **E.Khamis** and N.Al-Andis, *Mat.-wiss.u.Werkstofftech.*, “Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel”, *Material wissenschaft undWerkstoff technik*, volume 33, issue 9, pages 550–554(2002).
- [291] **J. Anthony von Fraunhofer**, Guy D. Davis, Lorrie A. Krebs, and Chester M. Dacres, “The use of tobacco extracts as corrosion inhibitors”., *Corrosion.*, paper 1558(2001).
- [292] **A. Popoola**, Patricia Idowu, Fayomi O. Sunday Isaac. “Environmental failure of 2M acid strength on zinc electroplated mild steel in the presence of *Nicotioana tobacum*”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 4798 - 4810(2011).
- [293] **Urvija Garg, R K. Tak**. “Inhibition of the corrosion of mild steel in acid media by naturally occurring *Acacia senegal*, *E-Journal of Chemistry*, volume 7, Issue 4, Pages 1220-1229(2010).
- [294] **S. Chihi**, N. Gherraf, B. Alabed, S. Hameurlain ; « Inhibition effect of flavonoid extract of *Euphorbia guyoniana* on the corrosion of mild steel in H₂SO₄ medium» *rev. sci. fond.app.*, vol. 1 n°. 1 (2009).
- [295] **B Eddy**, N. O and Ebenso, E. E ; «Adsorption and inhibitive properties of ethanol extracts of *Musa sapientum* peels as a green corrosion inhibitor for mild steel in H₂SO₄ ; *African Journal of Pure and Applied Chemistry* vol. 2 (6), pp. 046-054, (June, 2008).
- [296] **A.Y. El-Etre**, “Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root”, *Materials Chemistry and Physics*, 108, 278–282(2008).
- [297] **O. Eddy**, S.A, Odoemelam and A.O. Odiongenyi, “Ethanol extract of *Musa acuminata* peel as an eco-friendly inhibitor for the corrosion of mild steel in H₂SO₄ 1N”. *Advances in Natural and Applied Sciences*, 2(1): 35-42(2008).
- [298] **S.A. Umoren**, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh. “Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques”.*Arabian Journal of Chemistry* (2011). Doi:10.1016/j.Arabjc. 2011. 03.008. (2011).
- [299] **Muhamath**, Basha Mubarak Ali; Kulanthai, Kannan. “Inhibition effect of *Parthenium hystophrous* extracts on the corrosion of mild steel in sulphuric acid”, *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* vol. 13(1) 27 – 36.(2009).
- [300] **N. O. Eddy**. “Ethanol extract of *Phyllanthus amarus* as a green inhibitor for the corrosion of mild steel in H₂SO₄”. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27(5), 579-589. (2009).

- [301] **N. S. Patel**, S. Jauhari, and G. N. Mehta., “Mild steel corrosion inhibition by Bauhinia purpurea leaves extract in 1N sulphuric acid”. The Arabian Journal for Science and Engineering, volume 34, number 2C, pp 61-69(2009).
- [302] **Nnabuk O Eddy**. “Inhibitive and adsorption properties of ethanol extract of Colocasia esculenta leaves for the corrosion of mild steel in H₂SO₄”. International Journal of Physical Sciences vol. 4 (4), pp. 165-171(2009).
- [303] **I.E. Uwah**, P.C. Okafor, V.E. Ebiekpe .“Inhibitive action of ethanol extracts from Nauclea latifolia on the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions and their adsorption characteristics”. Arabian Journal of Chemistry 6, 285–293(2013). Doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.008.
- [304] **El-Awady et al.**, 1992 A.A. El-Awady, B.A. Abd-El-Nabey, S.G. Aziz., “Kinetic thermodynamic and adsorption isotherms analyses for the inhibition of the acid corrosion of steel by cyclic and open-chain amines”. J, Electrochem, Soc. 139 (8) pp 2149(1992).
- [305] **Nnabuk O. Eddy**, Steven A. Odoemelam; Anduang O. Odiongenyi. “Inhibitive, adsorption and synergistic studies on ethanol extract of Gnetum africana as green corrosion inhibitor for mild steel in H₂SO₄”, Green Chemistry Letters and Reviews, vol. 2, No.2, 111-119 (June 2009).
- [306] **P.C. Okafor**, V.I. Osabor, E.E. Ebenso, “Eco-friendly corrosion inhibitors: Inhibitive action of ethanol extracts of Garcinia kola for the corrosion of mild steel in H₂SO₄ solutions”, Pigment and Resin Technology, 36(5):299-305(09/2007). DOI:10.1108/03699420710820 414.
- [307] **M. Dahmani**, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab , B. Hammouti, A. Bouyanzer., « Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl: A comparative study of black pepper extract and its isolated piperine », Int. J. Electrochem. Sci., 5., 1060 – 1069(2010).
- [308] **Yan Li**, Peng Zhao, Qiang Liang, Baorong Hou. “Berberine as a natural source inhibitor for mild steel in 1M H₂SO₄”, Applied Surface Science 252, 1245–1253(2005).
- [309] **P.C. Okafor**, E.E. Ebenso. “Inhibitive action of Carica papaya extract on the corrosion of mild steel in acidic media and their adsorption characteristics”, Pigment & Resin Technology, vol. 36 iss: 3, pp.134 - 140(2007).
- [310] **Nnabuk O. Eddy**, Stevens A. Odoemelam, Ibiam N. Ama, “Ethanol extract of Ocimum gratissimum as a green corrosion inhibitor for the corrosion of mild steel in H₂SO₄”, Green Chemistry Letters and Reviews, vol. 3, no.3, 165-172(sept 2010).
- [311] **S. A. Umoren**, I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, “Raphia hookeri gum as a potential eco-friendly inhibitor for mild steel in sulphuric acid”. Journal of Materials Science, volume 44, issue 1, pp 274-279(2009). DOI 10.1007/s10853-008-3045-8.

- [312] **Aisha M. Al- Turkustani, Sanaa T. Arab**, “Corrosion and corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄ solutions by Zizyphus spina-christi as green inhibitor”, International Journal of Chemistry vol. 2, no2, 54-76(**August 2010**).
- [313] **F.S. de Souza, A. Spinelli**, “Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel”, Corrosion Science, 51, 642–649 (**2009**).
- [314] **Esther T. AKINLABI, Anthony ANDREWS, Stephen A. AKINLABI**, « Effects of processing parameters on corrosion properties of dissimilar friction stir welds of aluminium and copper »., Trans. Nonferrous Met. Soc. China 24., 1323–1330(**2014**).
- [315] **Bensaada s., bouziane m.t., mohammedi f., zergui b., bouras a.** « effet des inhibiteurs de corrosion zncl₂, Na₂MoO₄ et ZnCl₂+Na₂MoO₄ sur le comportement de l’acier pour armature a beton en milieu oxydant NaCl », Larhys Journal, ISN 112-3680, n°14, , p. 49-60(**Juin 2013**).
- [316] **Najoua Labjara,b, Mounim Lebrini, Fouad Bentiss, Nour-Eddine Chihib, Souad El Hajjaji, Charafeddine Jama.**, « Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid », Materials Chemistry and Physics 119 330–336(**2010**).
- [317] **A.P.I. Popoola, M. Abdulwahab, O. S. I. Fayomi**, « Corrosion inhibition of mild steel in Sesamum indicum -2M HCl/H₂SO₄ interface », Int. J. Electrochem. Sci., 7, 5805 – 5816(**2012**).
- [318] **Thèse de Doctorat, 2009** présentée par Nouicer ELAmine., « Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l’alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface ».
- [319] **A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, M. Saadawy**, « The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract », Corrosion Science 5., 1038-1042 (**2009**). Di:10 .10 16 /j .corsci . 2009.03.003.
- [320] **Thèse 2011**, présentée par Présentée par Ludovic COUTURE., « Étude de la corrosion à haute température d’alliages réfractaires en présence de sels alcalins lors de la conversion thermochimique de la biomasse ».
- [321] **Thèse de Doctorat, 2013** présentée Par Mr. YAHIA Lazhar., « Etude de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables 304L et 430: effet de la déformation à froid par traction et laminage ».
- [322] **Harry E. Waldrip, 1948.**, “Present day aspects of condensate well corrosion”.
- [323] **Thèse de Doctorat** Présentée par : Milcard FAUSTIN, **2013.**, « 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) ».

- [324] **C. Fiaud**, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [325] NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, 4, 79 (1965).
- [326] **K. Rahmouni**, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [327] **C.FIAUD**, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité de corrosion – Vieillissement, vol. cor 1005, pp. 1-14 (2006).
- [328] **C. Fiaud**, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [329] **D.Landolt**. « Corrosion et chimie de surfaces des métaux ». Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [330] **G. TrabANELLI**, V. Carassiti, “Corrosion Scienceand Technology”, Plenum Press, New York (1970).
- [331] **S. Bradford**, “Corrosion and Protection”, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [332] **D. Landolt**. « Corrosion et chimie de surfaces des métaux ». Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [333] **F. Bentiss**, M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, A. Elfarouk, H. Vezin., « The influence of some new 2,5-disubstituted 1,3,4-thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1 M HCl solution: AC impedance study and theoretical approach», *Electrochimica acta.*, volume 52, Issue 24, , pages 6865–6872 (August 2007).
- [334] **Damian A. Lopez**, S.N. Simison, S.R. de Sanchez., “The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion.EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole”, *Electrochimica Acta.*, 48., 845-854 (2003).
- [335] **J.A. Marco**, O. Barbera. Natural products from the Genus Artemisia L. In: Atta-ur-Rahman, (Stud Nat Prod Chem. 7: 201, 1990).
- [336] **A. Ouyahya**, R. Negre, J. Viano, Y. Lozano, E.M. Gaydou, *Lebensmittel-wissenschaft & Technologie* 23 (1990) 528.
- [337] **B. Benjilali**, J. Sarris, H. Richard, *Sci. Aliment.* 2 (1982) 515.
- [338] **B. Benjilali**, H. Richard, P. Liddle, In: Artemisi, Ricerca, Applicazione, Suppl. 2, Quaderno Agricolo (Saint Vincent, Italy, 1984).
- [339] **B. Benjilali**, H. Richard, *Riv. Ital. E.P.P.O.S.* 12 (1980) 2.
- [340] **A. Ouyahya**, *Bull. Institut Scientifique, Rabat*, 6 (1982) 89.
- [341] **J. Bellakhder**, La Pharmacopée marocaine traditionnelle. Médecine arabe ancienne et savoirs populaires. (Ibis Press, Paris France. 181, 1997).

- [342] E. Garcia-Ochoaa, J. Genescab, *Surf. Coat. Tech.* 184 (2004) 322.
- [343] Y. Harek, L. Larabi, *Kem. Ind.* 2 (2004) 55.
- [344] N. Tantawy, the Annals of University “DUNĂREA DE JOS” of Galati Fascicle VIII, 2005, ISSN 1221-4590.
- [345] H. Amar, J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, T. Braisaz, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6162.
- [346] L.F. Guo, D.M. Zhang, J. Q. Meng, *Acta. Phys.Chim. Sin.* 24 (2008) 138.
- [347] A. Chetouani, M. Daoudi, B. Hammouti, T. Ben Hadda, M. Benkaddour, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2987;
- [348] B. Mernari, H. El Attari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 40 (1998) 391.
- [349] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Mernari, H. El Attari, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 1073.
- [350] A.K. Singh, M.A. Quraishi, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 7.
- [351] H.A. Abo Dief, E.A. Eissa, S.T. Keera, A.R. Taman, *J. Appl. Sci. Res.* 6 (2010) 1325.
- [352] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1628.
- [353] H.F. Finley, A. Hackerman, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1960) 523;
- [354] U.J. Ibok, U.J. Ekpe, O.E. Ita, *Mat. Chem. Phys.* 40 (1994) 63;
- [355] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, *Corros. Sci.* 55 (2012) 254.
- [356] H.A. Abo Dief, E.A. Eissa, S.T. Keera, A.R. Taman, *J. Appl. Sci. Res.* 6 (2010) 1325.
- [357] M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, L. Gengembre, H. Vezin, F. Bentiss, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 9267.
- [358] S.A. Ali, A.M. El-Shareef, R.F. Al-Ghamdi, M.T. Saeed, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2659.
- [358] M. Bouklah, B. Hammouti, M. Lagrenée, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2831.
- [360] E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 199.
- [361] E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour, M. Berrabah, *Trans. SAEST.* 39 (2004) 58.
- [362] L.R. Chauhan, G. Gunasekaran, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1143.
- [363] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, *Corros. Sci.* 47 (2005) 385.
- [364] R. Saratha, R. Savitha, S. Sivakamasundari, *J. Electrochem. Soc. Ind.* 52 (2003) 59.
- [365] A.Y. El-Etre, *J. Coll. Inter. Sci.* 314 (2007) 578.
- [366] A. Chetouani, B. Hammouti, M. Benkaddour, *Pig. Resin. Technol.* 33 (2004) 26.
- [367] L.R. Chauhan, G. Gunasekaran, *Corros. Sci.* 49 (2007) 1143.

- [368] **B.I. Ita**, O.E. Effiong, *Global J. Pure Appl. Sci.* 6 (2000) 51.
- [369] **A. Singh**, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, *Inter. J. Corros.* Article ID 897430, 20 pages, 2012 (and references therein).
- [370] **J.F. Clevenger**, *J. Am. Pharm. Assoc.* 17 (1928) 346.
- [371] **H. Van den Dool**, P. Kratz, *J. Chromatographie* 11 (1963) 463.
- [372] **W.A. König**, D.H. Hochmuth, D. Joulain, *Terpenoids and Related Constituents of Essential Oils. Library of Mass Finder 2.1* (Institute of Organic Chemistry, Hamburg, Germany, 2001).
- [373] **National Institute** of Standards and Technology. NIST WebBook (06/2005): <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [374] **R.P. Adams**, Identification of essential oil components by Gas chromatography/quadrupole mass spectroscopy. Allured Publishing: (Carol Stream, 2001).
- [375] **M. Holemann**, A. Idrissi, M. Berrada, *Planta Med. Apr.* 57 (1990) 198.
- [376] **A. Ouyahya**, R. Negre, J. Viano, Y. Lozano, E. M. Gaydou, *Lebensmittel-wissenschaft & Technologie* 23 (1990) 528.
- [377] **H.K. Benchekroun**, M. Ghanmi, B. Satrani, A. Aafi, A. Chaouch, *Bull. Soc. Roy. Sc. Li.* 81 (2012) 4.
- [378] **F.X. Garneau**, corporation: LASEVE-UQAC, Chicoutimi (Quebec) G7H 2B1 Huiles essentielles: de la plante à la commercialisation – Manuel pratique « le matériel végétal et les huiles essentielles ».
- [379] **BM. Lawrence**, Progress in Essential oil, *Perfume and flavor* 6 (1981) 37 and 43.
- [380] **BM. Lawrence**, Perfumer and Flavorist (Ed.), Essential Oils 1988–1991. Allured Publishing Corporation; Carol Stream, IL: 1993. Armoise oil, Natural Flavor and Fragrance Materials; pp. 52–54.
- [381] **B.M. Lawrence**, Progress in Essential oil, *Perfume & flavor* 14 (1989) 71.
- [382] **M. Ghanmi**, B. Satrani, A. Aafi, M.R. Ismaili, H. Houti, EL Monfalouti, K.H. Benchekroun, M. Aberchane, L. Harki, A. Boukir, A. Chaouch, Z. Charrouf, *Phytothérapie* 8 (2010) 295.
- [383] **M. Benabdellah**, M. Benkaddour, B. Hammouti, M. Bendahhou, A. Aouiniti, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 6212.
- [384] **L. Herrag**, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3042.
- [385] **F. Bentiss**, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915.
- [386] **B.I. Ita**, O.E. Offiong, *Mater. Chem. Phys.* 70 (2001) 330.
- [387] **M.H. Wahdan**, A.A. Hermas, M.S. Morad, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 111.

- [388] E. Khamis, M.A. Ameer, N.M. Al-Andis, G. Al-Senani, *Corrosion* (NACE) 56 (2000) 127.
- [389] E.A. Noor, *Corros. Sci.* 47 (2005) 33.
- [390] A. El Bribri, M. Tabyaoui, B. Tabyaoui, H. El Attari, F. Bentiss, *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013) 240.
- [391] E. Khamis, *Corrosion* (NACE) 46 (1990) 476.
- [392] S.S. Abd El-Rehim, A. Magdy, M. Ibrahim, F. Khaled, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 593.
- [393] E. McCafferty, in: H. Leidheiser Jr. (Ed.), *Corrosion Control by Coating*, Science Press, Princeton, 1979.
- [394] G. Moretti, G. Quartarone, A. Tassan, A. Zingales, *Mater. Corros.* 45 (1994) 641.
- [395] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 330.
- [396] R.F.V. Villamil, P. Corio, J.C. Rubin, S.M.I. Agostinho, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 112.
- [397] A. El Awady, A. Abd El Naby, S. Aziz, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2149.
- [398] A.K. Singh, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1288.
- [399] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, A. Elfarouk, H. Vezin, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6865.
- [400] M.J. Bahrami, S.M.A. Hosseini, P. Pilvar, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2793.
- [401] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, *Corros. Sci.* 52 (2010) 4046.
- [402] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, *Corros. Sci.* 51 (2009) 868.
- [403] H.M. Bhajiwala, R.T. Vashi, *Bull. Electrochem.* 17 (2001) 441.
- [404] G. Mu, X. Li, G. Liu, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1932.
- [405] M. Bouklah, B. Hammouti, M. Lagrenée, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2831.
- [406] S. Bilgic, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 52.
- [407] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 950.
- [408] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33.
- [409] X. Li, G. Mu, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1254.
- [410] T. Szauer, A. Brandt, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1253.
- [411] T. Szauer, A. Brandt, *Corros. Sci.* 23 (1983) 1247.
- [412] G.K. Gomma, M.H. Wahdan, *Mater. Chem. Phys.* 39 (1995) 209.
- [413] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 933.

- [414] **A.K. Singh**, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1529.
- [415] **M. Bouklah**, N. Benchat, B. Hammouti, A. Aouniti, S. Kertit, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1901.
- [416] **B.Ateya**, B.E. El-Anadouli, F.M.El-Nizamy, *Corros. Sci.* 24 (1984) 509.
- [417] **Mounim Lebrini**, Fouad Bentiss, Nour-Eddine Chihib, Charafeddine Jama, Jean Pierre Hornezc, Michel Lagrenée., “Polyphosphate derivatives of guanidine and urea copolymer: Inhibiting corrosion effect of armco iron in acid solution and antibacterial activity”., *Corrosion Science* 50., 2914–2918(2008).
- [418] **H.S. Awad**, S. Abdel Gawad., "Mechanism of inhibition of iron corrosion in hydrochloric acid by pyrimidine and series of its derivatives", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol.52 iss: 6, pp.328 - 336(2005).
- [419] **E. McCafferty**, “Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method”. *Corrosion Science* 47., issue 12., 3202–3215(2005).
- [420] **Fouad Bentiss**, Charafeddine Jama, Bouchaib Mernari, Hassan El Attari, Lamia El Kadi, Mounim Lebrini, Michel Traisnel, Michel Lagrenée., “Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium”., *Corrosion Science.*, 51., 1628–1635(2009).
- [421] **R. Solmaz**, G. Kardas, M. Culha, B. Yazici, M. Erbil, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5941–5952.
- [422] **M.S. Morad**, “An electrochemical study on the inhibiting action of some organic phosphonium compounds on the corrosion of mild steel in aerated acid solutions”., *Corrosion Science* 42., 1307-1326(2000).
- [423] **A.A. Hermas**, M.S. Morad and M.H. Wahdan., “Effect of PgTPhPBr on the electrochemical and corrosion behaviour of 304 stainless steel in H₂SO₄ solution” *Journal of Applied Electrochemistry.*, , volume 34, issue 1, pp 95-102 (January 2004).
- [424] **Moha Outirite**, Michel Lagrenée, Mounim Lebrini, Michel Traisnel, Charafeddine Jama, Hervé Vezin, Fouad Bentiss., “Ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution”., *Electrochimica Acta.*, 55., 1670–1681(2010).
- [425] **Z.Stoynov**, “Impedance modelling and data processing: structural and parametrical estimation”., *Electrochimica Acta.*, volume 35, issue 10, , pages 1493–1499(October 1990).

- [426] Damian A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez., “The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole”., *Electrochimica Acta.*, 48., 845-854(2003).
- [427] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, M. Traisnel, A. Elfarouk, H.Vezin., “The influence of some new 2,5-disubstituted 1,3,4-thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1 M HCl solution”: AC impedance study and theoretical approach., *Electrochimica Acta* 52., 6865–6872(2007).
- [428] M. Lebrini, M. Lagrene, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss., “Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds”., *Corrosion Science.*, 49., 2254–2269(2007).
- [429] M.S. Morad, “Inhibition of iron corrosion in acid solutions by Cefatrexyl: Behaviour near and at the corrosion potential”., *Corrosion Science.*, 50. 2., 436 – 448(2008).
- [430] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters., “The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element”., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.*, volume 176, issues 1–2, 25, pages 275–295(September 1984).
- [431] Kanojia Rajni, Singh Gurmeet, “An interesting and efficient organic corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium”., *Surface engineering.*, vol. 21, n°3, pp.180 186(2005).
- [432] C. H. Hsu, F. Mansfeld *Technical Note*: “Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance”., *corrosion science.*, vol. 57, no. 9, pp. 747-748(September 2001). doi: <http://dx.doi.org/10.5006/1.3280607>.
- [433] V. Di castro, S. Ciampi, *Surf. Sci.* 331 (1995) 294–299.
- [434] N. Nakayama and, A. Obuchi, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2075–2092.
- [435] M.A. Pech-Canul, P. Bartolo-Perez, *Surf. Coat. Technol.* 184 (2004) 133–140.
- [436] F.Z. Bouanis, F. Bentiss, M. Traisnel, C. Jama, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2371–2378.
- [437] A. Galtayries, R. Warocquier-Cle´rout, M.-D. Nagel, P. Marcus, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 186–190.
- [438] F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, in: J. Chastain (Ed.), *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp, Minnesota, USA, 1992.
- [439] V.S. Sastri, M. Elboujdaini, J.R. Romn, J.R. Perumareddi, *Corrosion* 52 (1996) 447–452.
- [440] A.R. Gonza´lez-Elipse, A. Marti´nez-Alonso, J.M.D. Tasco´n, *Surf. Interface Anal.* 12 (1988) 565–571.

- [441] **P. Bommersbach**, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 1076–1084.
- [442] **K. Babic´-Samardz´ija**, C. Lupu, N. Hackerman, A.R. Barron, A. Luttge, *Langmuir* 21 (2005) 12187–12196.
- [443] **R.D. Boyd**, J. Verran, K.E. Hall, C. Underhill, S. Hibbert, R. West, 172, *Appl. Surf. Sci.* (2001) 135.
- [444] **A.G. Kannan**, N.R. Choudhury, N.K. Dutta, *Polymer* 48 (2007) 7078–7086.
- [445] **D. Briggs**, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., Sussex (1983) (Section 9.4 and Appendix 2).
- [446] **S.R. Kelemen**, M. Afeworki, M.L. Gorbaty, *Energy Fuels* 16 (2002) 1450–1462.
- [447] **M. Briggs**, P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., Sussex, 1983.
- [448] **F.Z. Bouanis**, F. Bentiss, S. Bellayer, J.B. Vogt, C. Jama, *Mater. Chem. Phys.* 127 (2011) 329–334.
- [449] **Hui Cang**, Zhenghao Fei, Jinling Shao, Wenyan Shi, Qi Xu “Corrosion inhibition of mild steel by Aloes extract in HCl solution medium” *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8., 720 – 734(2013).
- [450] **R.SARATHA** and V.G.VASUDHA “*Emblica officinalis* (Indian Gooseberry) leaves extract as corrosion inhibitor for mild steel in 1N HCl medium” *E-Journal of Chemistry*., 7(3), 677-684 (2010).
- [451] **Langmuir**, “the constitution and fundamental properties of solids and liquids, I., *J. Amer. Chem. Soc.* 39., 1848(1947).
- [452] **El Ouali, B.**, Hammouti, B., Aouiniti, A., Ramli, Y., Azougagh, M., Essasi, E.M., Bouachrine, “Thermodynamic characterisation of steel corrosion in HCl in the presence of 2-phenylthieno (3, 2-b) quinoxaline” *J. Mater. Envir. Sci.* 1 N° 1, 1-8. (2010).
- [453] **F.M Donahue** et K Nobe, *J Electrochem. Soc.*, 112, 886 (1965).
- [454] **E Kamis**, F Bellucci, RM. Latanision et E.S.H. EL-Ashy, *Corrosion*, 47, 677, (1991).
- [455] **W. Durnie**, RD. Maroc, A.Jefferson et B. Kinsella, *J Electrochem. Soc.*, 146, 1751, (1999).
- [456] **G. Banerjee** et S.N. Malhotra, *Corrosion*, 48, 10, (1992).
- [457] **Ehteram A. Noor.**, “Temperature effects on the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions by aqueous extract of Fenugreek leaves” ., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2., 996-1017 (2007).
- [458] **Zarrouk, A.**, Dafali, A., Hammouti, B., Zarrok, H., Boukhris, S., Zertoubi, M., “Synthesis, characterization and comparative study of functionalized quinoxaline derivatives

towards corrosion of copper in nitric acid medium” ., Int. J. Electrochem. **Sci.**, 5., 46 - 55(2010).

[459] **Sanja Martinez**, Ivica Stern., “Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system” Applied Surface Science 199., 83–89(2002).

[460] **L.O. Riggs Jr.** et T.J. Hurd, Corrosion, 23, 252 (1967).

[461] **J. Marsh**, Advanced Organic Chemistry, 3rd Edition, Wiley Estem, New Delhi, (1988).

[462] **S. Martinez** et I. Stern, Appl. Surf. Sci., 83, 199 (2002).

[463] **Mounim Lebrini**, Fouad Bentiss, Nour-Eddine Chihib, Charafeddine Jama, Jean Pierre Hornezc, Michel Lagrenée., “Polyphosphate derivatives of guanidine and urea copolymer: Inhibiting corrosion effect of armco iron in acid solution and antibacterial activity”., Corrosion Science 50., 2914–2918(2008).

[464] **H.S. Awad**, S. Abdel Gawad., "Mechanism of inhibition of iron corrosion in hydrochloric acid by pyrimidine and series of its derivatives", Anti-Corrosion Methods and Materials, vol.52 iss: 6, pp.328 - 336(2005).

[465] **E. McCafferty**., “Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method”, Corrosion Science 47, issue 12., 3202–3215 (2005).

[466] **A. Benyaich**, M. Roch, J. Pagetti et M. Troquet, Matériaux et Technique, Corrosion, 36 (1988).

[467] **Fouad Bentiss**, Charafeddine Jama, Bouchaib Mernari, Hassan El Attari, Lamia El Kadi, Mounim Lebrini, Michel Traisnel, Michel Lagrenée., “Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium” Corrosion Science 51., 1628–1635(2009).

[468] **M.Lebrini**, M.Lagrene, M.Traisnel, L.Gengembre, H.Vezin, F.Bentiss., “Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies”., Applied Surface Science 253., 9267–9276 (2007).

[469] **B.Mernari**, H.Elattari, M.Traisnel, F.Bentiss, M.Lagrenée, “Inhibiting effects of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles on the corrosion of mild steel in 1 M HCl medium”, Corros. Sci. 40., 391(1998).

[470] **M.Tourabi**, K.Nohair, M.Traisnel, C.Jama, F.Bentiss., “Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole”., Corrosion Science 75., 123–133(2013).

- [471] **EL Mehdi B**; Mernari B; Traisnel M., “Synthesis and comparative study of the inhibitive effect of some new triazole derivatives towards corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution”., *Materials chemistry and physics A*, , vol. 77, n° 2, pp. 489-496(2003).
- [472] **W.Qafsaoui**, C.Blanc, N.Pebere, H.Takenouti, A.Srhiri and G.Mankowski, “Quantitative Characterization of Protective Films Grown on Copper in the Presence of different triazole derivative inhibitors,” *Journal of Electrochemica Acta*, vol. 47, no. 27,pp. 4339-4345(2002).
- [473] **M.El Azhar**, B.Mernari, M.Traisnel, F.Bentiss, M.Lagrennee, eCorrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors [2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles] in acidic media, *Corros. Sci.* 43, 2229-2238(2001).
- [474] **N.Labjar**, F.Bentiss, M.Lebrini, C.Jama and Souad.El Hajjaji., “Study of temperature effect on the corrosion inhibition of C38 carbon steel using amino-tris(methylenephosphonic) acid in hydrochloric acid solution”., *International Journal of Corrosion*., ID: 548528., pp:1-8 (2011). [doi: DOI:10.1155/2011/548528]
- [475] **F.Z.Bouanis**, F.Bentiss, M.Traisnel, C.Jama., “Enhanced corrosion resistance properties of radiofrequency cold plasma nitrided carbon steel”: Gravimetric and electrochemical results. *ElectrochimicaActa*.,54(8) .,pp.2371-2378 (2009). [Doi: DOI:10.1016/j.electacta.2008.10.068]
- [476] **Bentiss.F.**, Lagrennee.M., and Traisnel.M., “3,5-bis(n-Hydroxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazoles and 3,5-bis(n-aminophenyl)-4-amino-1,2,4-triazoles: a new class of corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl medium”, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 29, pp. 1073-1078(1999).
- [477] **P.C.Okafor** and E.E.Ebenso., “Inhibitive action of Carica papaya extracts on the corrosion of mild steel in acidic media and their adsorption characteristics”., *Pigment & Resin Technology*., volume 36., 134–140 (Number 2007).
- [478] **A.M.Abdel-Gaber**, B.A.Abd-El-Nabey, I.M.Sidahmed, A.M.El-Zayady, M.Saadawy “Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media”., *Corrosion Science*., 48., 2765–2779(2006).
- [479] **M.Znini**, L.Majidi, A.Bouyanzer, J.Paolini, J.-M.Desjobert, J.Costa, B.Hammouti., “Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄”., *Arabian Journal of Chemistry*., 5, 467–474(2012).
- [480] **L.A.Nnanna**, B. N.Onwuagba, I.M.Mejeha, K.B.Okeoma., “Inhibition effects of some plant extracts on the acid corrosion of aluminium alloy”., *African Journal of Pure and Applied Chemistry*., vol. 4(1), pp. 011-016, (February, 2010).

- [481] **Ramananda S.** Mayanglambam, Vivek Sharma, Gurmeet Singh., “Musa paradisiaca extract as a green inhibitor for corrosion of mild steel in 0.5M sulphuric acid solution”., Portugaliae Electrochimica Acta, 29(6), 405-417(2011). DOI: 10.4152/pea.201106405
- [482] **Pandian**, Bothi Raja; Mathur Gopalakrishnan Sethuraman., “Solanum tuberosum as an inhibitor of mild steel corrosion in acid media”., 16 Iran. J. Chem. Chem. Eng., vol. 28, no. 1, (2009).
- [483] **A. P. I. Popoola**, M. Abdulwahab, O. S. I. Fayomi., “Corrosion Inhibition of Mild Steel in Sesamum indicum -2M HCl/H₂SO₄., Int. J. Electrochem. Sci., 7., 5805 - 5816(2012).
- [484] “**S. Chihi**, N. Gherraf, B. Alabed, S. Hameurlain., “Inhibition effect of flavonoid extract of Euphorbia guyoniana on the corrosion of mild steel in H₂SO₄ medium”., Rev. sci. fond. app., vol.1 N°1, 31-40 (2009).
- [485] **Nnabuk Okon Eddy**, Patricia A.Ekwumemgbo & Paul A.P.Mamza., “Ethanol extract of Terminalia catappa as a green inhibitor for the corrosion of mild steel in H₂SO₄”., Green Chemistry Letters and Reviews., vol. 2, no. 4, , 223-231 (December 2009).
- [486] **Nnabuk O. Eddy**, Stevens A. Odoemelamb and Ibiam N. Amab., “Ethanol extract of Ocimum gratissimum as a green corrosion inhibitor for the corrosion of mild steel in H₂SO₄”., Green Chemistry Letters and Reviews., vol. 3, no.3., 165-172 (September 2010).
- [487] **Chris O.** Akalezi, Conrad K. Enenebaku, Emeka E. Oguzie., “Inhibition of acid corrosion of mild steel by biomass extract from the Petersianthus macrocarpus plant”., J. Mater. Environ. Sci. 4 (2)., 217-226 (2013).
- [488] **L. Bammou**, M. Belkhaouda, R. Salghi, O. Benali, A. Zarrouk, H. Zarrok, B. Hammouti., “Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the Chenopodium ambrosioides extracts”., Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences 16, 83–90 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaubas.2013.11.001>
- [489] **J.Hemalatha**, A.Sankar, S.Ananth Kumar, S.Ramesh Kumar., “Nelumbo nucifera flower extract as mild steel corrosion inhibitor in 1N H₂SO₄ medium”., International Journal of Computer Engineering & Science, , volume 3, issue 1, pp. 15-20 Sept (2013).
- [490] **Aisha M.** Al- Turkustani., “Corrosion and corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄ solutions by Zizyphus spina-christi as green Inhibitor”., International Journal of Chemistry vol. 2, no. 2; (August 2010).
- [491] **M. Znini**, L.Majidi, A.Bouyanzer, J.Paolini, J.-M.Desjobert, J.Costa, B.Hammouti., “Essential oil of Salvia aucheri mesatlantica as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄”., Arabian Journal of Chemistry 5, 467–474(2012).
- [492] **A.I.Ali** and N.Foaud., “Inhibition of aluminium corrosion in hydrochloric acid solution using black mulberry extract”. J. Mater. Environ. Sci. 3 (5) .,917-924(2012).

- [493] **Olusegun K.** Abiola, J.O.E. Otaigbe, O.J. Kio “Gossipium hirsutum L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution” *Corrosion Science*, volume 51, issue 8, pages 1879–1881(2009). Doi:10.1016/j.corsci.2009.04.016.
- [494] **R.M.Saleh, A.A.** Ismail and A.A. El Hosary., “Corrosion inhibition by naturally occurring substances –IX. The effect of the aqueous extracts of some seeds, leaves, fruits and fruit-peels on the corrosion of Al in NaOH”., *corrosion science*, vol 23, no 11, pp 1239 – 1241 (1983).
- [495] **Chris O.** Akalezi, Conrad K. Enenebaku, Emeka E. Oguzie., “Inhibition of acid corrosion of mild steel by biomass extract from the *Petersianthus macrocarpus* plant”., *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2)., 217-226(2013).
- [496] **Letícia Guerreiro da Trindade**, Reinaldo Simões Gonçalves., “Evidence of caffeine adsorption on a low-carbon steel surface in ethanol”., *Corrosion Science*, volume 51, issue 8, pages 1578–1583(2009). Doi:10.1016/j.corsci.2009.03.038.
- [497] **Chris O.** Akalezi, Conrad K. Enenebaku, Emeka E. Oguzie, “Inhibition of acid corrosion of mild steel by biomass extract from the *petersianthus macrocarpus* plant”, *J. Mater. Environ. Sci.*, 4 (2), 217-226 (2013).
- [498] **Ehteram A. Noor.**, “Temperature effects on the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions by aqueous extract of Fenugreek leaves” ., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2., 996-1017 (2007).
- [499] **Popova, A.**, Sokolova, E., Raicheva, S., Christov, M., “AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives., *Corrosion Science*, vol.45, no.1., pp. 33–58, (2003).
- [500] **A. Zarrouk**, A. Dafali, B. Hammouti , H. Zarrok , S. Boukhris, M. Zertoubi., « Synthesis, characterization and comparative study of functionalized quinoxaline derivatives towards corrosion of copper in nitric acid medium », *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5., 46 – 55 (2010).
- [501] **Gomma.G.K.**, Wahdan.M.H., « Temperature coefficient of corrosion inhibition of steel by adenine ., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67., 2621-2626 (1994).
- [502] **Putilova, I.N.**, Balezin, S.A., Barannik, V.P., *Metall. Corros. Inhibi.*, Pergamon Press, New York 3126 (1960).
- [503] **M.Sivaraju**, K. Kannan “Inhibitive properties of plant extract (*Acalypha indica*.L.) on mild steel corrosion in 1N phosphoric acid”.,*International Journal of ChemTech Research*.,vol.2, no.2, pp 1243-1253 (2010).
- [504] **B.Ateya**, B.E. El-Anadouli, F.M.El-Nizamy, *Corros. Sci.* 24 (1984) 509.

- [505] **G. Gunasekaran**, L.R. Chauhan., “Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium”, *Electrochimica Acta* 49., 4387–4395(2004).
- [506] **F.Bentiss**, M.Bouanis, M.Traisnel, H.Vezin, M.Lagrennee., « Understanding the adsorption of 4H-1,2,4-triazole derivatives on mild steel surface in molar hydrochloric acid », *Applied surface science.*, 253, 3696 -3704 (2007).
- [507] **E.A. Noor.**, “The inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solutions by some N-heterocyclic compounds in the salt form”, *Corrosion Science* 47., 33–55(2005).
- [508] **Langmuir, I.**, *J. Amer. Chem. Soc.* 39 1848(1947).
- [509] **Gamal K. Gomma**, Mostafa H. Wahdan., « Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium in hydrochloric acid solution », *Materials Chemistry and Physics.*, volume 39, issue 3, 15, pages 209–213 (January 1995).
- [510] **William Durnie**, Roland De Marco,z Alan Jefferson, and Brian Kinsella., « Development of a structure-activity relationship for oil field corrosion inhibitors », *Journal of The Electro chemical Society*, 146 (5) 1751-1756 (1999).
- [511] **Sanja Martinez** and Ivica Stern., « Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system », *Applied Surface Science* 199., 83–89 (2002).
- [512] **Francis M. Donahue** and Ken Nobe., « Theory of organic corrosion inhibitors adsorption and linear free energy relationships », *J. Electrochem. Soc.*, volume 112, issue 9, 886-891(1965).
- [513] **E. Khamis**, F. Bellucci, R. M. Latanision, and E. S. H. El-Ashry., « Acid corrosion inhibition of nickel by 2-(Triphenosporanylidene) succinic anhydride », *Corrosion* , vol. 47, no. 9, pp. 677-686 (September 1991). (Doi: 10.5006/1.3585307).
- [514] **M. Bouklah**, B. Hammouti, M. Lagrene, F. Bentiss., « Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium., *Corrosion Science.*, 48., 2831–2842 (2006).
- [515] **I. L. Rosenfeld**, *Corrosions Inhibitors*, McGrawHill, New York, (1981).

RESUME

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'extraction des huiles essentielles d'*Artemisia mesatlantica* et d'*Artemisia herba alba*. L'intérêt de cette étude est de définir le chémotype de ces huiles et d'étudier sa capacité à jouer un rôle d'inhibiteur écologique dans la protection de l'acier au carbone contre la corrosion en milieux acides HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M. Les principes actifs, contenus dans chacun de ces extraits, pourraient être utilisés temporairement pour prévenir la corrosion de l'acier au carbone avec un taux d'inhibition supérieur à celui décrit dans la littérature.

Dans ce travail, l'influence de la concentration des l'huiles et de la température d'immersion sur le processus de corrosion de l'acier au carbone en milieux acides (HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M), en absence et en présence de l'inhibiteur, a été étudiée par gravimétrie. Des mesures électrochimiques, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique, ont été utilisées dans HCl 1M. Les analyses de surface, effectuées par la microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie des photoélectrons (XPS) dans HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M, montrent la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier responsable de l'inhibition de la corrosion. Le processus d'adsorption des l'huiles, sur la surface de l'acier, a été étudié afin de déterminer le ou les principes actifs responsables de l'activité inhibitrice et élucider les mécanismes d'inhibition.

Mots clés : Inhibiteur de corrosion, Acier au carbone, *Artemisia Mesatlantica* et l'*Artemisia Herba Alba*, Milieu acide, Adsorption.

ABSTRACT

In this thesis, we were interested in the extraction of essential oils from *Artemisia mesatlantica* and *Artemisia herba alba*. The interest of this study is to define the chemotype of these oils, then to study its capability to play an ecological inhibitor role in the protection of carbon steel against corrosion in acidic environments: HCl 1M and H₂SO₄ 0.5M. The active ingredients, contained in each of the extract could be used temporarily to prevent corrosion of carbon steel with an inhibition rate higher than that described in the literature.

In this work, the influence of the concentration of oils and the immersion temperature on the corrosion process of carbon steel in acidic environments (HCl 1M and H₂SO₄ 0.5M), in the absence and in the presence of the inhibitor, was studied by gravimetric. Electrochemical measurements, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy, were used in 1M HCl. Surface analyzes, performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) in HCl 1M and H₂SO₄ 0.5M, show the formation of a protective film on the steel surface responsible for inhibiting corrosion. The process of adsorption of oils, on the steel surface, was studied in order to determine the active principles responsible for the inhibitory activity and to elucidate the mechanisms of inhibition.

Keywords: Corrosion inhibitor, Mild steel, *Artemisia Mesatlantica* and *Artemisia Herba Alba*, Acidic media, Adsorption.

RESUME

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'extraction des huiles essentielles d'*Artemisia mesatlantica* et d'*Artemisia herba alba*. L'intérêt de cette étude est de définir le chémotype de ces huiles et d'étudier sa capacité à jouer un rôle d'inhibiteur écologique dans la protection de l'acier au carbone contre la corrosion en milieux acides HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M. Les principes actifs, contenus dans chacun de ces extraits, pourraient être utilisés temporairement pour prévenir la corrosion de l'acier au carbone avec un taux d'inhibition supérieur à celui décrit dans la littérature.

Dans ce travail, l'influence de la concentration des l'huiles et de la température d'immersion sur le processus de corrosion de l'acier au carbone en milieux acides (HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M), en absence et en présence de l'inhibiteur, a été étudiée par gravimétrie. Des mesures électrochimiques, courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique, ont été utilisées dans HCl 1M. Les analyses de surface, effectuées par la microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie des photoélectrons (XPS) dans HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M, montrent la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier responsable de l'inhibition de la corrosion. Le processus d'adsorption des l'huiles, sur la surface de l'acier, a été étudié afin de déterminer le ou les principes actifs responsables de l'activité inhibitrice et élucider les mécanismes d'inhibition.

Mots clés : Inhibiteur de corrosion, Acier au carbone, *Artemisia Mesatlantica* et l'*Artemisia Herba Alba*, Milieu acide, Adsorption.

ABSTRACT

In this thesis, we were interested in the extraction of essential oils from *Artemisia mesatlantica* and *Artemisia herba alba*. The interest of this study is to define the chemotype of these oils, then to study its capability to play an ecological inhibitor role in the protection of carbon steel against corrosion in acidic environments: HCl 1M and H₂SO₄ 0.5M. The active ingredients, contained in each of these extract could be used temporarily to prevent corrosion of carbon steel with an inhibition rate higher than that described in the literature.

In this work, the influence of the concentration of oils and the immersion temperature on the corrosion process of carbon steel in acidic environments (HCl 1M and H₂SO₄ 0.5M), in the absence and in the presence of the inhibitor, was studied by gravimetric. Electrochemical measurements, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy, were used in 1M HCl. Surface analyzes, performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) in HCl 1M and H₂SO₄ 0.5M, show the formation of a protective film on the steel surface responsible for inhibiting corrosion. The process of adsorption of oils, on the steel surface, was studied in order to determine the active principles responsible for the inhibitory activity and to elucidate the mechanisms of inhibition.

Keywords: Corrosion inhibitor, Mild steel, *Artemisia Mesatlantica* and *Artemisia Herba Alba*, Acidic media, Adsorption.