

Remerciements

Nous exprimons notre profonde gratitude tout d'abord à «ALLAH» de nous avoir donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail.

Nous vifs remerciements vont :

A notre chère promotrice Mme. BOUTEMAK Khalida et Co-promotrice Mme. MAHDAOUI Razika pour son aide, ses précieux conseils et son suivi.

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie organique et au laboratoire d'électrochimie, au département de Génie des procédés, faculté de Technologie, sous la direction de Monsieur le professeur **Khelifa** et Mme **Zahira**, nous voudrions remercier pour son aide précieuse, ses conseils, ces encouragements, la patience qu'elle m'accordé tout au long de cette année.*

Au président et aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.

*Nous tenons également à remercier vivement à Monsieur **H. Boutoumi** Maitre de conférences classe A à l'Université de Saad Dahlab de Blida-1, pour sa contribution et son aide., ses conseils, ces encouragements.*

Nous voudrions remercier l'ensemble du personnel du laboratoire ; Mme.cheurfa, Mme.Nafissa, Mme.Nesrine, Mr.Rachid, Mr.Nabil pour leur aide, leur encouragement et leur disponibilité.

Nous ne terminerons pas sans remercier nos familles ainsi que tous ceux qui nous ont apporté l'aide de près ou de loin afin d'accomplir au mieux cette étude.

Résumé

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide HCl 1M par les extraits (extrait brut et alcaloïdes) issus de deux plantes : *Peganum harmala L* et *Nigella sativa L* par gravimétrie. Les méthodes d'extraction employées dans cette étude sont l'extraction par Soxhlet et par Ultrason.

La première partie concerne l'extraction des inhibiteurs à partir des plantes sélectionnés, les tests phytochimiques, les spectres d'UV-Visible et les bandes d'absorption d'IR ont permis d'identifier ces extraits.

La deuxième partie a été consacrée pour savoir l'influence de la température et la concentration de ces inhibiteurs dans la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide.

Les résultats obtenus montrent que les produits obtenus de l'extraction sont dotés d'un pouvoir inhibiteur, l'extrait brut issu de *Peganum harmala L* se montre plus efficace que les autres extraits : les alcaloïdes de *Peganum harmala L*, l'extrait et les alcaloïdes de *Nigella sativa L* à 20°C.

Mots clés: inhibiteur de corrosion, *Peganum harmala L*, *Nigella sativa L*, alcaloïdes.

Abstract

This work is devoted to the corrosion inhibition of XC48 steel in 1M HCl acid medium by an extracts (crude and alkaloides) from two plants: *Peganum harmala L* et *Nigella sativa L* by gravimetry. Extraction methods used in this study are Soxhlet and Ultrason extraction.

The first part concerns the extraction of inhibitors from selected plants, the phytochemical tests, the UV-Visible spectra and absorption bands of IR have identified these extracts.

The second part was devoted to the influence of temperature and concentration of these inhibitors in the protection of metals from corrosion in acidic solutions.

The results show that the products obtained from the extraction feature an inhibitory power, the crude from *Peganum harmala L* is more effective than other extracts : Alkaloids of *Peganum harmala L*, extracts and alkaloids of *Nigella sativa L* at 20°C.

Keywords: corrosion inhibitor, *Peganum harmala L*, *Nigella sativa L*, alkaloids.

ملخص :

يهدف هذا العمل إلى تثبيط تآكل الفولاذ XC48 في وسط حمضي HCl 1مول / ل بواسطة مستخلصات نباتين: حرمل و السانوج و قد أجريت الدراسة باستخدام تقنية فقدان الكتلي. طرق الاستخلاص المستعملة في هذه الدراسة هي استخراج سوكسليت و الموجات فوق الصوتية.

الجزء الأول يتعلق باستخراج المثبطات من النباتات المختارة, اختبارات الكيمياء النباتي, أطياف نطاقات امتصاص الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و الأشعة تحت الحمراء سمحت لنا بالتحديد الكيميائي لهذه المستخلصات.

خصص الجزء الثاني من هذه الدراسة لمعرفة مدى تأثير كل من درجة الحرارة و التركيز لهذه المثبطات لحماية المعدن الصلب من التآكل الفولاذ في الوسط الحمضي.

أثبتت النتائج بأن هذه المثبطات المتحصل عليها تبين بأنها تمتاز بخاصية التثبيط بحيث مستخلص الحرمل أكثر فعالية من المواد الأخرى : قلويدات الحرمل, مستخلص و قلويدات السانوج عند درجة الحرارة 20 .

كلمات البحث: المانع للتآكل, الحرمل, السانوج, قلويدات.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

DEDICACE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

RESUME

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : DESCRIPTION DES PLANTES ETUDIE ET PROCEDES

D'EXTRACTION

I.1. <i>Peganum harmala</i> L.....	3
I.1.1. Généralité	3
I.1.2. Classification taxonomique	3
I.1.3. Noms vernaculaires	3
I.1.4. Description botanique	4
I.1.5. Répartition géographique	5
I.1.6. Composition chimique de l'espèce « <i>Peganum harmala</i> L».....	5
I.1.7. Usages pharmacologiques.....	5
I.2. <i>Nigella sativa</i> L.....	6
I.2.1. Généralité.....	6
I.2.2. Classification taxonomique.....	6
I.2.3. Noms vernaculaires.....	7
I.2.4. Description botanique de l'espèce <i>Nigella sativa</i> L.....	7
I.2.5. Répartition géographique	8
I.2.6. Composition chimique des graines de l'espèce <i>Nigella sativa</i> L.....	8
I.2.7. Propriétés pharmacologiques des graines de <i>Nigella sativa</i> L.....	8
I.3. Les alcaloïdes.....	9
I.3.1. Généralité sur les alcaloïdes	9
I.3.2. Les alcaloïdes de <i>Peganum harmala</i> L	9
I.3.3. Les alcaloïdes de <i>Nigella sativa</i> L	11

CHAPITRE II : LES INHIBITEURS DE CORROSION

II.1. Corrosion	12
II.1.1. Définition	12
II.1.2. Formes de corrosion	12
II.1.3. Classification des phénomènes de corrosion	13
II.1.4. Les causes de la corrosion	13
II.2. Inhibiteur	14
II.2.1. Définition de l'inhibition	14
II.2.2. Conditions d'utilisation	14
II.2.3. Classification des inhibiteurs	15
II.2.3.1. Selon la nature des molécules des inhibiteurs	15
II.2.3.1.1. Inhibiteurs minéraux	15
II.2.3.1.2. Inhibiteur organique.....	15
II.2.3.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique.....	16
II.2.3.2.1. Inhibiteur anodique.....	16
II.2.3.2.2. Inhibiteur cathodique	16
II.2.3.2.3. Inhibiteur mixte	17
II.2.4. Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide.....	17
II.2.4.1. Type d'adsorption	17
II.2.4.1.1. Adsorption physique (physisorption).....	17
II.2.4.1.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	18
II.2.4.2. Isothermes d'adsorption.....	19
II.2.5. Application des alcaloïdes comme inhibiteurs de corrosion	20

PARTIE MATERIELS ET METHODES

III.1. Matériel	22
III.1.1. Matières végétales.....	22
III.1.2. Réactifs	22
III.2. Screening phytochimiques	23
III.3. Méthodes d'extractions.....	24
III.3.1. L'extraction par Soxhlet	24
III.3.2. L'extraction par ultrason.....	25

III.3.3. Récupération des alcaloïdes	27
III.4. Caractérisation des extraits et des alcaloïdes obtenus	29
III.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	29
III.4.2. Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	29
III.5. Etude gravimétrique.....	29
III.5.1. Matériau étudié.....	29
III.5.2. Préparation de la surface des plaques.....	30
III.5.3. Solution corrosive.....	31
III.5.4. Préparation des solutions diluées.....	31
III.5.5. Evaluation du pouvoir inhibiteur.....	31
III.5.6. Méthode utilisé.....	31

PARTIE RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Extraction des alcaloïdes.....	34
IV.1.1. Rendement des alcaloïdes et des extraits bruts	34
IV.1.2. Mis en évidence (tests phytochimiques).....	35
IV.1.3. Techniques de caractérisation des extraits et des alcaloïdes.....	36
IV.1.3.1. Spectroscopie ultraviolet visible (UV-VIS)	36
IV.1.3.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	38
IV.2. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide (HCl 1M).....	44
IV.2.1. Gravimétrie.....	44
IV.2.1.1. Effet de la concentration à 20°C.....	44
IV.2.1.2. Effet de la température	50
IV.2.2. Isotherme d'adsorption.....	52
IV.2.3. Détermination des énergies d'activation.....	55

Conclusion

Références bibliographique

Annexe

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC 48 dans l'acide chlorhydrique 1M par les alcaloïdes et les extraits bruts issus deux plantes locales connues sous les noms : *Peganum harmala L* et *Nigella sativa L*. Biodégradables et respectueux de l'environnement, les alcaloïdes sont des candidats potentiels à la protection d'aciers en milieu acide.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices des alcaloïdes extraits de nos deux plantes s'est articulée autour de deux axes principaux.

Les résultats obtenus dans la première partie montrent que l'extrait brut de *Peganum harmala L* est riche en alcaloïde, alors que celle obtenue à partir de *Nigella sativa L* est faiblement riche en alcaloïde.

Le deuxième volet du présent travail a été consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur des extraits bruts et extraits des alcaloïdes sur l'acier XC 48 en milieu HCl 1M. Pour ce faire, l'influence de la concentration, et de la température sur les processus de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur a été étudiée par la méthode de gravimétrie.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 500 ppm, avec un pourcentage de 93,73 % pour l'extrait brut de *Peganum harmala L* et les alcaloïdes de *Peganum harmala L* montrent une meilleure efficacité à 20 °C jusqu'à 54% de 62,00% pour extrait brut de *Nigella sativa L*, et un pourcentage de 48 % pour les alcaloïdes de *Nigella sativa L*. On peut conclure que : l'efficacité inhibitrice des produits obtenus augmente avec l'augmentation de leur quantité injectée.

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 40-50 °C. Ils ont montrés que l'augmentation de la température induit une diminution de l'activité inhibitrice. De plus, le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) a montré que l'adsorption des extraits de *Peganum harmala L* et *Nigella sativa L* et les alcaloïdes de *Peganum harmala L* sur la surface de notre acier en milieu HCl 1M obéit à

l'isotherme d'adsorption de Langmuir, l'adsorption des alcaloïdes de *Nigella sativa L* sur la surface de notre acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

Finalement, ce travail nous a permis de mettre en valeurs les propriétés inhibitrices des alcaloïdes et des extraits bruts de deux plantes locales, avec des pourcentages d'inhibition remarquables.

Les perspectives intéressantes de ce travail seraient :

- D'élargir le champ d'étude à d'autres familles de métabolites primaires et secondaires tel que les flavonoïdes et les tannins mais en améliorant les méthodes d'extraction par des méthodes plus douces, propres, rapide, et qui donne une efficacité et rendement plus élevée. C'est-à-dire une méthode d'extraction faisant appel à des solvants d'extractions moins toxiques tels que l'eau et l'éthanol, et l'utilisation d'autres méthodes, telles que l'extraction assistée par micro-onde. 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. Et d'autre part de réalise d'autres analyses pour les extraits obtenus telle que CG/MS, HPLC pour connaitre les espèces majoritaires contenues dans les extraits.
- D'utiliser d'autres méthodes, telles que électrochimiques pour comprendre mieux les mécanismes réactionnels mis en jeu, d'analyser la surface de l'acier par MEB en présence de nos inhibiteurs.

Listes d'abréviation

P.H: Peganum harmala L.

N.S : Nigella sativa L.

SOX : extraction assisté par Soxhlet.

US : extraction assisté par Ultrason.

THH : Tetrahydroxyharmine.

UV-VIS : Spectroscopie ultraviolet visible.

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.

Θ : Le taux de recouvrement.

C_{inb} : La concentration d'inhibiteur dans l'électrolyte

V_{corr} : La vitesse de corrosion.

t : Temps en heure.

E : Efficacité de l'inhibiteur en pourcentage.

T : Température absolue en K° .

E_a : Energie d'activation du processus de dissolution du métal en ($KJ. mol^{-1}$).

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 :	Arbuste de <i>Peganum harmala L</i>	4
Figure 1.2 :	différents parties de l'espèce.....	4
Figure 1.3 :	Arbuste de <i>Nigella sativa L</i>	8
Figure 1.4 :	différentes parties de l'espace.....	8
Figure 1.5 :	Synthèse des β -carbolines de <i>Peganum harmala L</i> et de la sérotonine à partir du Tryptophane.....	10
Figure 1.6 :	Structure générale des quinazolines de <i>Peganum harmala L</i>	10
Figure 1.7 :	Structure chimique des principaux alcaloïdes de <i>N. sativa L</i>	11
Figure 3.1 :	Dispositif expérimental de l'extraction par Soxhlet.....	25
Figure 3.2 :	Dispositif expérimental d'un rotavapeur.....	25
Figure 3.3 :	Phénomène de cavitation acoustique.....	26
Figure 3.4 :	Dispositif expérimental de l'extraction par Ultrason.....	27
Figure 3.5 :	Schéma d'extraction des alcaloïdes.....	28
Figure 3.6 :	Dispositif expérimental d'une polisseuse.....	30
Figure 3.7 :	La pièce de XC48 avant et après polissage.....	30
Figure 3.8 :	Préparation des différentes solutions diluées.....	31
Figure 3.9 :	Position de la pièce métallique dans le milieu corrosif.....	32
Figure 3.10 :	Dispositif expérimental de la gravimétrie.....	32
Figure 4.1 :	Pourcentage en extrait brut de deux espèces obtenues par deux méthodes d'extractions	34
Figure 4.2 :	Pourcentage en extrait des alcaloïdes de deux espèces obtenues par deux méthodes d'extraction.....	34
Figure 4.3 :	Spectre UV-VIS des deux extraits de <i>Peganum harmala L</i>	36
Figure 4.4 :	Spectre UV-VIS des deux extraits de <i>Nigella sativa L</i>	37
Figure 4.5 :	Spectre IR d'extrait de <i>Peganum harmala L</i> obtenus par solvant volatile.....	38
Figure 4.6 :	Spectre IR d'extrait de <i>Peganum harmala L</i> obtenus par Ultrason.....	39
Figure 4.7 :	Spectre IR des alcaloïdes de <i>Peganum harmala L</i> obtenus par solvant volatile....	40
Figure 4.8 :	Spectre IR des alcaloïdes de <i>Peganum harmala L</i> obtenus par Ultrason.....	40
Figure 4.9 :	Spectre IR d'extrait de <i>Nigella sativa L</i> obtenus par solvant volatile.....	41

Figure 4.10 :	Spectre IR d'extrait de <i>Nigella sativa L</i> obtenus par Ultrason.....	41
Figure 4.11 :	Spectre IR des alcaloïdes de <i>Nigella sativa L</i> obtenus par solvant volatile.....	42
Figure 4.12 :	Spectre IR des alcaloïdes de <i>Nigella sativa L</i> obtenus par Ultrason.....	43
Figure 4.13 :	Variation de la vitesse de la corrosion des extraits de <i>P.H</i> en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCL 1M à 20 °C.....	46
Figure 4.14 :	Variation de l'efficacité inhibitrice des extraits de <i>P.H</i> en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCL 1M à 20 °C.....	47
Figure 4.15 :	Variation de la vitesse de la corrosion des extraits de <i>N.S</i> en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCL 1M à 20 °C.....	49
Figure 4.16 :	Variation de l'efficacité inhibitrice des extraits de <i>N.S</i> en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCL 1M à 20 °C.....	50
Figure 4.17 :	Variation d'E% des deux extraits de <i>P.H</i> en fonction de la température.....	52
Figure 4.18 :	Variation d'E% des deux extraits de <i>N.S</i> en fonction de la température.....	52
Figure 4.19 :	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans le milieu HCl 1M, en présence l'extrait de <i>Peganum harmala L</i> à 20°C, après 6h d'immersion.....	53
Figure 4.21 :	Les parcelles d'Arrhenius de la vitesse de corrosion de l'acier XC48 dans la solution de HCl 1M de l'extrait brut de <i>Peganum harmala L</i>	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1: Les produits chimiques utilisés.....	23
Tableau 3.2: Les conditions opératoires d'extraction assistée par ultrasons	26
Tableau 3.3: Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier XC48.....	29
Tableau 4.1: Les tests phytocimiques des extraits de deux espèces P.H et N.S.....	35
Tableau 4.2: Principaux alcaloïdes dans <i>Peganum Harmal L</i>	37
Tableau 4.3: Principaux alcaloïdes dans <i>Nigella Sativa L</i>	38
Tableau 4.4: Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différents concentration de l'extrait de P.H pour la corrosion de l'acier XC48 dans HCL 1M pendant 6heures à 20°C.....	45
Tableau 4.5: Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différents concentration des alcaloïdes de P.H pour la corrosion de l'acier XC48 dans HCL 1M pendant 6heures à 20°C	46
Tableau 4.6: Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différents concentration de l'extrait de N.S L pour la corrosion de l'acier XC48 dans HCL 1M pendant 6heures à 20°C	48
Tableau 4.7: Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différents concentration des alcaloïdes de N.S pour la corrosion de l'acier XC48 dans HCL 1M pendant 6heures à 20°C	49
Tableau 4.8: Effet de la température sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCL 1M seul et en présence de l'inhibiteur, à 20 et 50°C	51

INTRODUCTION

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, la recherche des traitements anti-corrosifs non toxique devient indispensables, 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 et non toxiques.

L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue. 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 [2]. 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 œuvre 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 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 du fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques [3]. Ces dernières décennies les recherches ont connu un développement considérable en vers les inhibiteurs à partir des extraits des plantes notamment les familles des composés (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins....).

Notre étude a double objectifs, le premier c'est l'obtention et la caractérisation des alcaloïdes et des extraits bruts à partir de deux plantes à savoir : *Peganum harmala L* et *Nigella sativa L*, le deuxième est destiné à l'étude du pouvoir inhibiteur des produits extraits vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC 48 dans un milieu HCl 1M.

Ce mémoire est réparti en deux parties :

- La première partie est une étude bibliographique dans laquelle, on présentera les deux espèces étudiées *Perganum harmala L*. et *Nigelle sativa*, des généralités sur les alcaloïdes et un aperçu sur le phénomène de la corrosion, les différents formes et types, et suivie d'une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion.
- La seconde partie est une étude expérimentale qui sera consacrée à l'extraction, la caractérisation des extraits et des alcaloïdes à partir des deux espèces et étudier leur pouvoir inhibiteur vis-à-vis la corrosion de l'acier XC 48.

A partir de l'interprétation des résultats expérimentaux, Enfin, à la lumière des résultats nous aboutirons à une conclusion générale qui nous permettra d'avoir les perspectives liées à ce travail.

CHAPITRE I : Généralités sur les espèces étudiées : « *Peganum Harmala L* » et « *Nigella Sativa L* »

I.1. *Peganum Harmala L* :

I.1.1. Généralités :

L'espèce *Peganum harmala L.* appartient à la famille des *Zygophyllaceae* qui comprend environ 24 genres avec 240 espèces xérophytes et hallophytes. Cette famille largement représentée dans les régions arides et semi-arides du globe, est connue pour la toxicité de certaines espèces pour l'homme telles *Peganum harmala* [4], connu sous le nom local harmel. Cette espèce est très réputée pour sa richesse exceptionnelle en alcaloïdes (de type β -carboline), qui possèdent diverses activités biologiques telles que : analgésiques, diurétiques, anthelminthiques et antiprolifératives [5].

I.1.2. Classification taxonomique

La classification botanique de *Peganum harmala L* est la suivante [6] :

- ❖ Règne : *Plantae*.
- ❖ Embranchement : *Spermaphytes*.
- ❖ Sous embranchement : *Angiospermes*.
- ❖ Classe : *Dicotylédones*.
- ❖ Sous classe : *Malvides*.
- ❖ Ordre : *Sapindales*.
- ❖ Famille : *Zygophyllaceae (Nitrariacées)*.
- ❖ Genre : *Peganum*.
- ❖ Espèce : *Peganum harmala L.*

I.1.3. Noms vernaculaires : [7]

- **Nom scientifique** : *Peganum harmala*.
- **Nom Français** : Rue sauvage ; rue verte ; pégane.
- **Nom arabe** :
 - En Algérie : harmel ou harmel sahari,
 - En Egypte : bizr el harmel,
 - En Maroc: hermel, armel.
- **Nom anglais**: African rue ou syrian rue.

I.1.4. Description botanique [8] :

Peganum harmala L est une plante herbacée, vivace, glabre, buissonnante de 30 à 90 cm de hauteur à rhizome épais, à odeur forte, désagréable qui rappelle celle de la rue. Les tiges sont dressées, très rameuses qui disparaissent pendant l'hiver; elles portent des feuilles alternes, découpées en lanières étroites. Les fleurs sont solitaires, assez grandes (25 à 30 mm), d'une couleur blanche-jaunâtre veinées de vert, elles sont formées de:

- cinq sépales verts, linéaires, persistants qui dépassent la corolle.
- cinq pétales elliptiques.
- dix à quinze étamines à filet très élargi dans leur partie inférieure.
- l'ovaire, globuleux, repose sur un disque charnu et aboutit à un fruit qui est une capsule sphérique, à trois loges, de 6 à 8 mm déprimée au sommet, entourée des sépales persistants et s'ouvrant par 3 ou 4 valves pour libérer les graines.
- les graines sont nombreuses, petites, anguleuses, de formes subtriangulaires ayant un diamètre de 3 à 4 mm x 2mm, de couleur marron foncé, dont le tégument externe est réticulé. Elles ont une saveur amère et on les récolte pendant l'été (Figure 1 et 2).

Les fruits sont des capsules sphériques entourées par les longs sépales. La capsule s'ouvre en trois ou quatre valves pour libérer des graines marron qui sont nombreuses et petites [9].

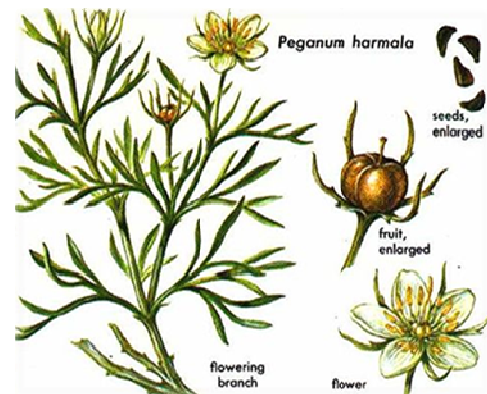


Figure 1.1 : Arbuste de *Peganum harmala* L[10] **Figure 1.2** : différents parties de l'espèce [10].

I.1.5. Répartition géographique :

Cette espèce est très commune dans les zones sèches d'Europe. On la retrouve en Espagne, dans les steppes de la Russie méridionale et en Hongrie. Elle est répandue en Afrique, particulièrement dans les zones arides méditerranéennes (Maroc oriental, Sahara septentrional, hauts plateaux Algériens, Tunisie, steppes de la Lybie, déserts d'Égypte).

Cette espèce se trouve en Asie, dans les steppes de l'Iran, du Pakistan, du Turkestan jusqu'au Tibet et elle se trouve en Sibérie [11].

I.1.6. Composition chimique de l'espèce « *Peganum harmala L* » :

Les graines de *Peganum harmala* sont constituées principalement, des huiles fixes (15.86%) tels que : l'acide linoléique, l'acide linoléique et l'acide palmitiques, des polyphénols (4.6%) comme les flavonoïdes, les tanins et les quinones, des alcaloïdes (5-10%) de type β -cabolines et quinazolines), des caroténoïdes (0.7%) de type α -carotène et β -carotène [12].

I.1.7. Usages pharmacologiques :

Peganum harmala L est une plante médicinale ayant des propriétés antimicrobiennes, anti-inflammatoires et analgésiques. Cette espèce est largement utilisée dans la médecine folklorique pour traiter le diabète, certains troubles du système nerveux tels que la maladie de Parkinson et dans le traitement de certains cas psychiatriques [13]. Représente un remède populaire où ses graines sont utilisées comme antispasmodiques et abortives en Afrique du Nord et au moyen orient [14]. Les graines de *Peganum harmala L*. possèdent aussi des propriétés hypothermiques et hallucinogènes. Elles sont aussi utilisées pour le traitement de la syphilis, la fièvre, l'hystérie, le paludisme, les névralgies, le parkinsonisme, les rhumatismes, les coliques, l'asthme et les troubles de l'oeil [15]. Les alcaloïdes extraits à partir des graines de *Peganum harmala* sont considérés comme ayant une activité anti-cancéreuse qui pourrait se révéler comme un nouveau traitement anticancéreux [16]. Les alcaloïdes de type β -carbolines obtenus à partir de diverses parties de la plante sont utilisés contre plusieurs maladies tels que : affections ostéo-articulaires (22,85 %), maladie du kyste (17,14%), affections dermatologique (8,57 %).[17]. D'autres travaux réalisés par Azarmi, [18] ont montrés des utilisations de *Peganum harmala* dans certaines dermatoses.

En Algérie et dans les pays Maghrébinne, le harmel est très utilisé aussi en médecine traditionnelle pour traiter différents troubles:

- gynécologiques: emménagogue, abortif, stérilité féminine
- généraux: hypnotique, antipyrétique, antalgique, antitussif
- digestifs: coliques, troubles digestifs
- cutanés: antiseptique et cicatrisant, dermatoses (eczémas) et brûlures, conjonctivites purulentes et blépharites, alopecie
- infectieux: tétanos néonatal; anthelminthique; antipaludique; oreillons
- autres: sudorifique et dépuratif, hémorroïdes, diabète, hypertension artérielle, empoisonnement, venins de serpent.

- **D'autres usages :**

En Turquie et en Iran, les graines sont aussi utilisées pour l'extraction de la couleur rouge pour la coloration des tapis [19].

En Inde, Les shamans indiens ont utilisé le Harmel sous forme de boissons ou de mélanges hallucinogènes appelés "yage", "ayahuasca" ou "haoma".

1.2. Présentation de l'espèce Nigella Sativa L :

I.2.1 Généralités :

Nigella sativa L est une plante herbacée appartenant à la famille des Renonculacées. Cette famille des Renunculaceae ou Renonculacées est composée d'environ 1500 à 2000 espèces regroupées en une soixantaine de genres [20].

I.2.2. Classification taxonomique :

La classification botanique du *Nigella Sativa* est la suivante : [21.22]

- ❖ **Règne :** *Plantae*
- ❖ **Sous règne :** *compophytes*
- ❖ **Embranchement :** *Spermaphytes*
- ❖ **Sous- Embranchement :** *Angiospermes*
- ❖ **Classe :** *Dicotylédones*
- ❖ **Sous-classe :** *Dialypétales*

- ❖ **Ordre** : *Ranales*
- ❖ **Famille** : *Renonculacées*
- ❖ **Genre** : *Nigelle*
- ❖ **Espèce** : *Nigella sativa*

I.2.3. Noms vernaculaires [23.24.25.26] :

Nigella sativa porte différents noms en fonction des pays et des régions ; parmi les appellations relevées :

- **Nom scientifique** : *Nigella sativa*.
- **Français** : Nigelle cultivée ; nielle ; cumin noir ; faux cumin ; poivrete.
- **Anglais**: Nigella, black seed, black cumin.
- **Dans les pays arabes** : al-habba al-saouda, habat al-baraka ; le cumin noir ; al-karaway al-saouda ; En Algérie al-sânoudj ; En Tunisie : sinouj
- **En Inde et au Pakistan** : kalonji.

I.2.4. Description botanique de l'espèce *Nigella sativa* :

Nigella sativa L est une plante annuelle herbacée atteignant 30 à 60 cm de haut. Les feuilles pennatiséquées, divisées en lobes étroits, elles sont lancéolées à linéaires et présentent des onglets nectarifères, les feuilles inférieures sont petites et pétaloïdes et les supérieures sont longues. Les fleurs sont petites à pétales blanchâtres et sépales pétaloïdes et présentent de nombreuses étamines insérées sur le réceptacle. La plante est hermaphrodite à reproduction autonome dont le fruit est une capsule formée de 3 à 6 carpelles soudés entre eux jusqu'à la base des styles persistants. Chaque capsule contient plusieurs graines triangulaires blanchâtres et à maturité, elles s'ouvrent et l'exposition des graines à l'air les rend noire, ses graines sont ovoïdes de 2 à 3.5 mm présentent 3 à 4 angles avec une face supérieure finement granuleuse et réticulé [27]. (Figure 3 et 4).



Figure 1.3 : Arbuste de *Nigella sativa* L.



Figure 1.4 : les graines de *Nigella sativa* L.

I.2.5. Répartition géographique

Nigella sativa est une herbe originaire du moyen orient, de l'Europe centrale et de l'ouest de l'Asie, elle est maintenant cultivée dans plusieurs régions du monde depuis l'Asie jusqu'à l'Afrique et l'Amérique [28], surtout dans le bassin méditerranéen et en Inde [29]. Elle se développe sur les régions tropicales et semis arides. Les pays producteurs de la nigelle sont principalement la Syrie, l'Égypte, l'Arabie Saoudite, la Turquie, l'Iran, l'Iraq, le Pakistan, l'Inde et les États-Unis [23]

En France, elle peut être exceptionnellement présente dans la région méditerranéenne [23]. La période de floraison de cette espèce est le mois de mai et les graines sont récoltées au mois de juillet [28].

I.2.6. Composition chimique des graines de l'espèce « *Nigella sativa* L » :

Les graines de *Nigella sativa* sont constituées principalement, des huiles végétales (36-38%), de l'huile essentielle (0,4-2.5%), des protéines (16-21%) ; des fibres alimentaires (4,5-6,5%), des glucides (33-34%) et des saponines 0,013 [21.30]. Les graines possèdent aussi des sels minéraux (3,7-7) tels que : le K (Potassium) (0.6%), P (phosphore) (0.6%) , Na (Sodium) et Fe (Fer) (0.1%), Zn (Zinc) et Ca (Calcium) (0.5-1%), le Mg (Magnésium) et le Cu ont été trouvés en quantités inférieures [31.32].

I.2.7. Propriétés pharmacologiques des graines de *Nigella sativa* :

Durant les vingt dernières années, plusieurs travaux ont porté sur l'étude de *Nigella sativa*, notamment sur les effets dû aux extraits de la graine de cette espèce ainsi qu'aux principaux constituants (notamment la thymoquinone) sur divers systèmes *in vivo* et *in*

vitro. Ces travaux ont ressorti plusieurs effets de grande importance pour la médecine moderne, parmi ces effets on souligne les plus importants :

- Effets anti-inflammatoire et analgésique.
- Activité antimicrobienne.
- Activité antidiabétique.

I.3. Les alcaloïdes :

I.3.1 Introduction :

Le terme « alcaloïde » a été introduit par W. Meisner au début du XIXe siècle pour désigner des substances naturelles réagissant comme des bases. Il n'existe pas de définition simple et précise des alcaloïdes et il est parfois difficile de situer les frontières qui séparent les alcaloïdes et les autres métabolites azotés naturels.

Ainsi, Bruneton [4] définit un alcaloïde comme « un composé organique hétérocyclique d'origine naturelle (le plus souvent végétale), azoté, plus ou moins basique, de distribution restreinte et doué, à faible dose, des propriétés pharmacologiques marquées ».

Les alcaloïdes représentent un groupe fascinant de produits naturels et constituent un des plus grands groupes de métabolites secondaires avec près de 10 000 à 12 000 structures différentes. On les retrouve essentiellement chez les angiospermes dont la teneur peut varier dans de larges limites de quelques ppm, comme dans le cas des alcaloïdes antitumoraux de la pervenche de Madagascar à 15% pour la quinine dans l'écorce de *Cinchona ledgeriana*. La plupart des alcaloïdes (alcaloïdes vrais) sont biosynthétiquement dérivés d'un acide aminé.

I.3.2. Les alcaloïdes de *Peganum harmala L.*

L'espèce *Peganum harmala* est très riche en alcaloïdes indoliques (dérivés de l'acide aminé Tryptophane) de type β -carboline (Figure 1.5). Les plus importants sont l'Harmaline, l'Harmame, l'Harmine et le Tetrahydroxyharmine (THH) [33].

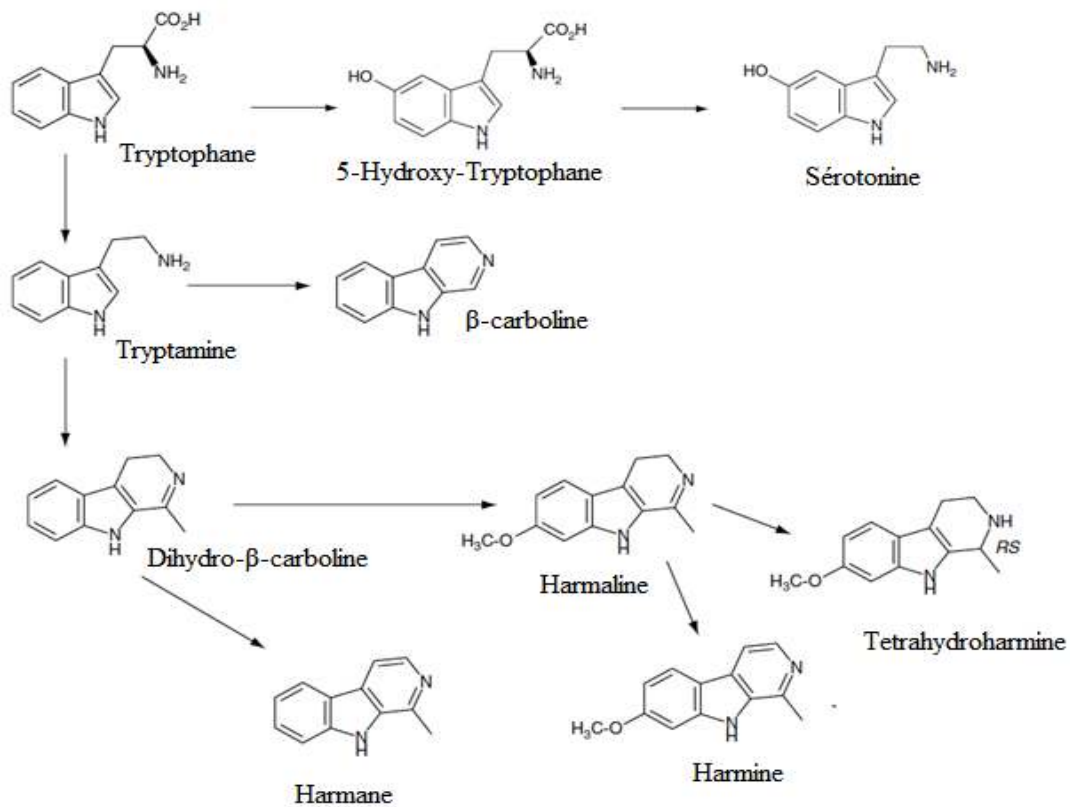


Figure 1.5 : Synthèse des β -carboline de *Peganum harmala L.* et de la sérotonine à partir du Tryptophane.

Les graines de *Peganum harmala* contiennent également une autre classe d'alcaloïdes, les quinazolines, dont le précurseur est l'acide anthranilique et qui sont représentés par la Péganine, le Vasicinone (Figure 1.6), et la Desoxypéganine [34].

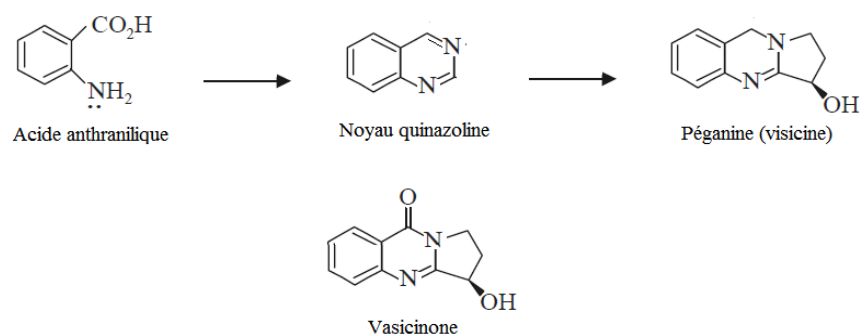
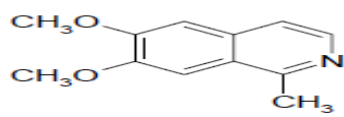


Figure 1.6 : Structure générale des quinazolines de *Peganum harmala L.*

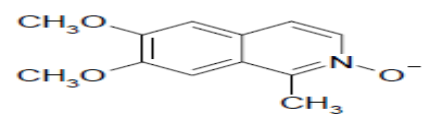
I.3.3. Les alcaloïdes de *Nigella sativa L* :

Les plus importants alcaloïdes de *N. sativa* (figure 1.7) ont été isolés à partir des graines entre :

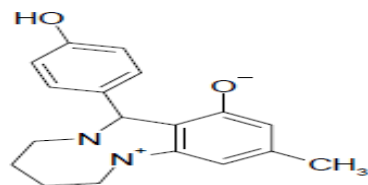
- Nigellicine, à noyau indazole [35].
- Nigellimine, une isoquinoléine [36].
- Nigellimine N-oxyde, dérivé N-oxyde de la nigellimine [37].
- Nigellidine, également un indazole [38].



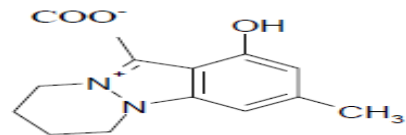
Nigellimine



Nigellimine N-oxyde



Nigellidine



Nigellicine

Figure 1.7 : Structure chimique des principaux alcaloïdes de *Nigella sativa L*.

Chapitre II : Les inhibiteurs de corrosion

II.1. La corrosion :

II.1.1. Définition.

La corrosion, du latin corroder, signifie ronger attaquer, selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement.

D'une façon plus générale on peut la définir comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau d'une composante de l'environnement [39].

II.1.2. Formes de corrosion :

On peut classer les formes de corrosion en huit catégories :

- **La corrosion uniforme :**

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

- **La corrosion galvanique :**

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.

- **La corrosion caverneuse :**

Elle est due à la différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

- **La corrosion par piqûres :**

Elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

- **La corrosion intergranulaire :**

C'est une attaque sélective aux joints de grains souvent, il s'agit de phases qui à précipité lors d'un traitement thermique.

- **La corrosion sélective :**

Elle représente l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

- **La corrosion érosion :**

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

- **La corrosion sous contrainte :**

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

II.1.3. Classification des phénomènes de corrosion :

Il existe plusieurs façons pour la classification des différents types de corrosion dont on peut citer : [40]

- **Caractérisation suivant l'aspect :**

Corrosion uniforme, corrosion localisée.

- **Caractérisation suivant le mode d'action du milieu :**

Corrosion entre deux métaux différents, corrosion par frottement, corrosion sous tension.

- **Caractérisation suivant les phénomènes physiques concentrés :**

La corrosion électrochimique, la corrosion chimique, la corrosion sèche.

II.1.4. Les causes de la corrosion :

L'étude du phénomène de corrosion commence en premier lieu par la compréhension des différents paramètres qui régissent ce processus, ces paramètres différents selon leurs origines et leur mode d'influence sur le phénomène et sa vitesse de propagation, on peut les classer selon trois distinctes :

- Le milieu entourant le métal (acidité, composition chimique, bactérie,...etc.)
- Les paramètres physiques régissant le milieu (P, T, ...etc.)
- La composition du métal.

II.2. Les inhibiteurs :

II.2.1. Définition de l'inhibiteur :

La définition d'un inhibiteur de corrosion par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [41].

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

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

II.2.2. Conditions d'utilisation :

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

- Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion, une surveillance de l'installation s'impose [42].
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion par addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc...

II.2.3. Classification des inhibiteurs :

Il n'existe pas des critères uniques pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possible, on peut différencier les inhibiteurs selon :

- Leur nature chimique : minérale ou organique.
- Leur action sur les réactions de corrosion dans les zones anodiques, cathodique ou les deux.
- Leur mode d'action : ils peuvent s'adsorber chimiquement ou électrostatiquement ou bien former une couche protectrice à la surface du métal

II.2.3.1. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur :

Dans la littérature, de nombreuses molécules minérales et organiques sont mentionnées comme inhibitrices de la corrosion.

II.2.3.1.1. Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide [43]. Les produits de dissociation assurent le phénomène d'inhibition. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc...[44.45]. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} formant des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyde OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un coté néfaste pour l'environnement.

II.2.3.1.2. Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité de ces inhibiteurs est liée principalement à la surface, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur le métal. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau.

La plupart de ces inhibiteurs ont des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène dans leur structure. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont : amine (NH_2), mercapto ($-SH$), hydroxyle ($-OH$) et le carboxyle ($-COOH$).

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.

II.2.3.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique :

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel, et les solutions acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés.

Leur choix dépend du type d'acier, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide [46-49], tandis que les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S, sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion du fer en milieu acide chlorhydrique [50-53].

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

II.2.3.2.1. Inhibiteurs anodique :

Ils contribuent à la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.

II.2.3.2.2. Inhibiteurs cathodiques :

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

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

II.2.3.2.3. Inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodiques, la protection obtenue est très efficace pour des doses de produits beaucoup plus faibles (quelques dizaines de mg/l dans les eaux aérées).

L'inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Un inhibiteur cathodique, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

II.2.4. Inhibition de la corrosion par les composés organiques :

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

- Changement de la structure de double couche à l'interface métal/électrolyte ; les vitesses de réactions électrochimiques sont ainsi affectées [54].
- Formation d'une véritable barrière physique.
- Diminution de la réactivité du métal.
- Participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

Dans les solutions aqueuses, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal à cause de leur caractère polaire. Alors, les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées.

II.2.4.1. Types d'adsorption :

Les principaux modes d'adsorption des molécules organiques sont l'adsorption électrostatique (physique) et l'adsorption chimique.

II.2.4.1.1. Adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique ou physisorption met enjeu des liaisons faibles, du type de forces de van der Waals (forces électrostatiques) qui se créent entre les ions ou les dipôles des molécules de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée.

L'adsorption des cations d'inhibiteur peut se faire d'une manière coopérative ou concurrentielle avec les ions halogénures [55]. Dans le cas de l'adsorption coopérative, les ions organiques sont adsorbés sur la surface du métal recouverte par un film d'ions halogènes déjà adsorbés. Dans l'autre cas, les ions le composé organique déplace les molécules d'eau adsorbées et les remplacent avec les ions halogènes. En outre, la physisorption est un processus relativement rapide, indépendante de la température et caractérisé par une faible énergie d'adsorption.

II.2.4.1.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [56]. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons π [56] associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut 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).

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [57]. L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant :



Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques.

II.2.4.2. Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus sont les isothermes de : Langmuir, Frumkin, Temkin, Freundlich, Flory-Huggins, El awardy...etc.

Parmi les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques on a :

a) Isotherme de Langmuir :

Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces, et considère une adsorption par blocage géométrique des sites. L'équation de l'isotherme est de la forme :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = k C$$

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [58] :

- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode
- Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène).
- Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat.
- Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface.
- Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

b) Isotherme de Frumkin :

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta$$

Le paramètre a possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si a est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont

attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

c) Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich est représentée par l'équation suivante : $\Theta = KC^{1/n}$

Après réarrangement donne l'expression suivante :

$$\ln \Theta = \ln K + 1/n \ln C_{\text{inb}}$$

L'isotherme de Freundlich peut représenter par la variation linéaire de $\ln \theta$ en fonction de $\ln C_{\text{inb}}$ et n la constante qui prend en compte de l'énergie de liaison.

II.2.5. Application des alcaloïdes comme inhibiteurs de corrosion :

L'efficacité inhibitrice des alcaloïdes tels que la papavérine, la strychnine, la quinine, la pipérine, liriiodenine, oxoanalogine et la nicotine a été étudiée et ceux-ci se sont montrés être de très bon inhibiteurs de corrosion en milieu acide [59].

Les effets inhibiteurs des alcaloïdes de la grenade sur la corrosion de l'acier en milieu acide H₂SO₄ ont également été étudiés par Aymen Hussein et Singh (1991) [60] à différentes températures. Il a été trouvé que ceux-ci ont une bonne efficacité à basse température. Cette efficacité serait due à la formation d'un complexe sur la surface métallique.

En 2009, P. Bothi Raja et M.G. Sethuraman [61] ont étudié l'efficacité inhibitrice de l'extrait de *Strychnos nux vomica* sur la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique 1M. Les résultats de l'étude ont indiqué que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et la température du système. Cette étude a révélé que la molécule responsable de l'activité anti corrosive de la plante est la Brucine.

Les alcaloïdes bruts extraits de *Guatteria ouregou* et de *Simira tinctoria* [62] ont été étudiés comme inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 0,1M. L'efficacité inhibitrice des 2 plantes atteint 92 % pour une concentration de 250 mg/L en extrait alcaloïdique. Le pouvoir d'inhibition a été mis en évidence par polarisation linéaire et spectroscopie d'impédance électrochimique. L'observation des courbes de polarisation montre que l'extrait alcaloïdique de *Guatteria ouregou* agit comme inhibiteur mixte puisqu'il réduit les courants anodique et cathodique. L'harmane, l'alcaloïde majoritairement présent dans l'extrait *Simira tinctoria*, est très probablement responsable

du phénomène d'inhibition. L'adsorption des molécules inhibitrice des 2 extraits suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'effet d'inhibition des alcaloïdes bruts extrait d'*Oxandra asbeckii* [63] sur la corrosion de l'acier C38 en solution d'acide chlorhydrique 1M a été étudié. Il a été montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'extrait. De même que *Guatteria ouregou* l'observation des courbes de polarisation montre que l'extrait alcaloïdique d'*Oxandra asbeckii* agit comme inhibiteur mixte. D'autre part, l'adsorption de cet extrait de plante sur la surface de l'acier C38 obéit également à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les spectres obtenus par spectroscopie HPLC montrent que celui-ci contient 4 pics majeurs et de nombreux petits pics indiquant ainsi la présence de plus de 20 composés. L'influence de la température sur le comportement de l'extrait d'*Oxandra asbeckii* a également été étudiée et on observe une augmentation du courant de corrosion lorsque la température augmente. Néanmoins, l'efficacité de l'extrait reste importante.

Chapitre III : Matériels et méthodes

Ce travail a pour objectif d'étudier les alcaloïdes extraits à partir des deux espèces : *Peganum Harmala L* et *Nigella Sativa L* comme inhibiteur de corrosion.

Pour réaliser cet objectif, nous avons opté pour les étapes suivantes :

- L'extraction des alcaloïdes en utilisant deux procédés d'extraction :
Extraction par Soxhlet et extraction assistée par ultrason, afin de voir l'effet du procédé sur le rendement, la caractérisation structurale des alcaloïdes.
- Etudier le pouvoir inhibiteur des alcaloïdes extraits par Soxhlet vis-à-vis la corrosion de l'acier XC48 dans un milieu acide chlorhydrique molaire (HCl 1M) par la méthode gravimétrique.

III.1. Matériel

III.1.1. Matières végétales:

Peganum Harmala L et *Nigella Sativa L* ont été achetées dans un magasin d'herboristerie à Bab Sebt, Wilaya de Blida au mois de Février 2017. Ces espèces ont été identifiées au niveau du laboratoire botanique des ressources biologiques – Université Blida 1.

III.1.2. Réactifs chimiques :

Les réactifs utilisés dans notre étude sont :

Tableau 3.1 : Les produits chimiques utilisés.

Produits	Origines
Ether de pétrole 60-80 °C	Panreac
Solution hydroxyde d'ammonium 30-33% (NH ₃ dans H ₂ O)	Sigma – Aldrich
Chloroforme 99-99.4% (CHCl ₃)	Panreac
Ether diéthylique C ₄ H ₁₀ O C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	Panreac
Ethanol 92% C ₂ H ₆ O	Honeywell
Na ₂ SO ₄ (99%)	Panreac

III.2. Screening phytochimiques :

La recherche des principaux groupes chimiques (alcaloïdes, tanins, flavonoïdes, saponines, coumarines, stérols et triterpènes, composés réducteurs,...) a été réalisée par des réactions en tubes en utilisant les procédures standard telles que décrites par [64].

- **Les alcaloïdes**

Les tests sont réalisés par des réactions de précipitation avec les réactifs de Mayer, de Wagner (**Annexe 01**). On a pris 1 ml de l'extrait à analyser dans 2 tubes à essai ensuite on a ajouté quelques gouttes de HCl dans les 2 tubes puis 5 gouttes de réactif de Mayer dans le premier tube et 5 gouttes du réactif de Wagner dans le second tube. La présence des alcaloïdes est révélée par l'apparition d'un précipité blanc et brun respectivement.

- **Les tanins**

Dans un tube à essai, on a introduit 5 ml d'extrait à analyser, puis on a ajouté 1 ml de solution aqueuse de FeCl₃ à 1 %. En présence de tanins, il se développe une coloration verdâtre ou bleu-noirâtre.

- **Les Flavonoïdes**

A 5 ml d'extrait à tester, on a ajouté 1 ml d'alcool iso amylique, quelques copeaux de magnésium et quelques gouttes d'acides chlorhydrique (HCl). La présence des flavonoïdes est confirmée par l'apparition de la coloration rose ou rouge.

- **Stérols et triterpènes : La réaction de Liebermann Buchard.**

10 ml de la solution à analyser a été évaporée à sec, ensuite le résidu a été dissous dans 5 ml d'anhydride acétique puis dans 5 ml de chloroforme. A l'aide d'une pipette 1 ml de H₂SO₄ concentré a été ajouté au fond du tube sans agiter. Laisser la solution reposer pendant 30 minutes. Un test positif indiquant la présence de stérols et triterpènes est révélé par la formation d'un anneau rouge brunâtre à la zone de contact des deux liquides et une coloration violette de la couche surnageant.

- **Les composés réducteurs :**

2 ml d'extrait a été introduit dans un tube, ensuite on a ajouté 2 ml de liqueur de Fehling (1ml réactif A et 1ml réactif B), l'ensemble est placé pendant 8 min dans un bain marie bouillant. L'apparition d'un précipité rouge brique indique la présence des composés réducteurs.

III.3. Extraction des alcaloïdes:

III.3.1.Extraction par Soxhlet

L'extraction a été réalisée à l'aide d'un extracteur de Soxhlet, une masse d'échantillon solide (70g de graines de chaque espèce), pesée est placée dans un papier filtre bien formé de manière à éviter des transfères des particules d'échantillons solide dans un ballon de distillation à son tour placé dans un chambre d'extraction d'un appareil de Soxhlet (Figure 3.1) de 500 ml de capacité. L'échantillon solide est ensuite extrait sous reflux. Le papier filtre est alors retiré de la chambre du Soxhlet. L'extrait est récupéré après l'évaporation de l'éthanol dans un évaporateur rotatif à 79°C (Figure 3.2).

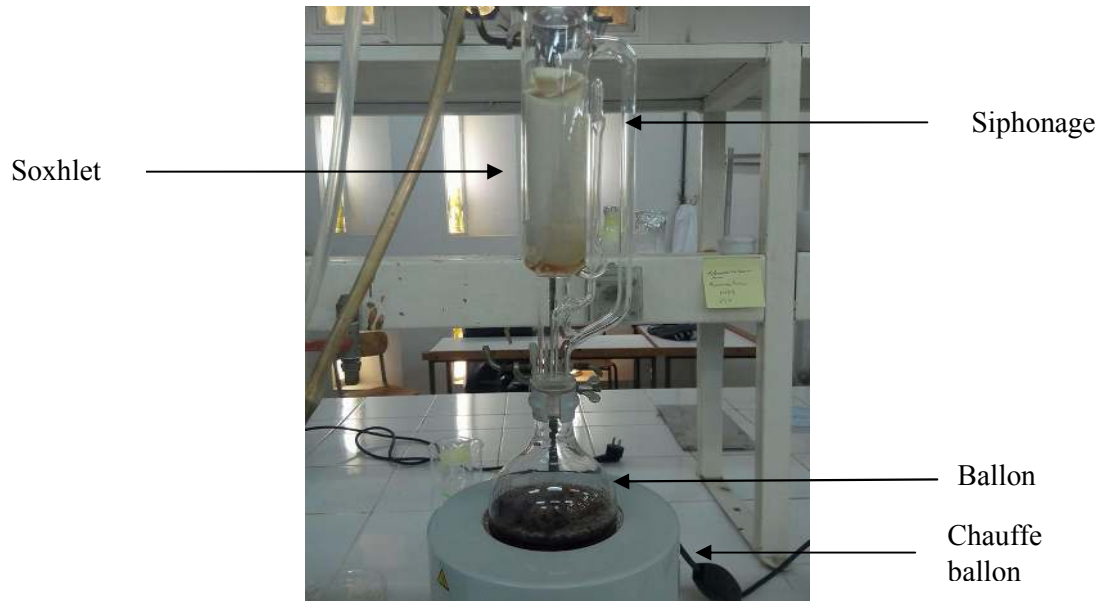


Figure 3.1 : Dispositif expérimental de l'extraction par Soxhlet.

Après filtration la solution obtenue a été concentrée sous vide.



Figure 3.2 : Dispositif expérimental d'un évaporateur rotatif.

III.3.2. Extraction assistée par Ultrason :

Principe

Actuellement, il y a une demande croissante de nouvelles techniques d'extraction permettant des temps d'extraction plus courts, une réduction de la consommation d'énergie et de solvants et une réduction de la pollution. L'extraction assistée par ultrasons est un nouveau procédé d'Eco-extraction permettant d'extraire des biomolécules à partir de sources végétales [65]. Les ultrasons sont des ondes sonores qui génèrent des vibrations mécaniques dans un solide, un liquide ou un gaz. Elles ont la capacité de se déformer. La propagation des ondes sonores dans les liquides soumis aux ultrasons à hautes intensités induit en alternance des cycles de haute pression (compression) et des cycles de basse

pression (à basse pression). Les séries de ces cycles créent une pression acoustique. Au cours du cycle de basse pression, les ondes ultrasonores créent des petites bulles de cavitation dans le liquide. Lorsque ces bulles atteignent un volume pour lequel elles ne peuvent plus absorber de l'énergie, elles éclatent violemment au cours d'un cycle de haute pression. Les effets sono chimiques de ces cavitations se traduisent entre autres par des accélérations de cinétique et/ou d'amélioration du rendement d'extraction solide-liquide [66].

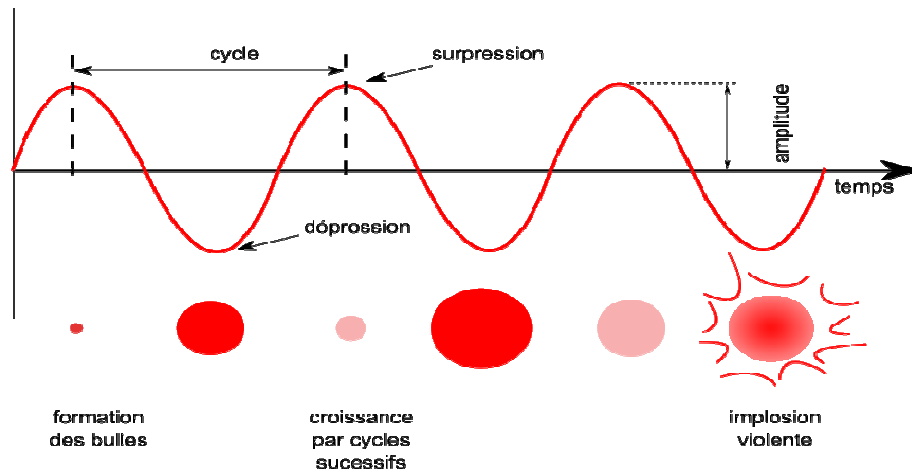


Figure 3 .3 : phénomène de cavitation acoustique.

Mode opératoire

Dans un bécher, 70g de graines sont macérés avec 300ml de l'éthanol. L'ensemble est placé dans un bain d'ultrason de type Flac instruments sous les conditions opératoires suivantes:

Tableau 3.2 : les conditions opératoires d'extraction assisté par ultrasons.

Puissance	440 W (80%)
Fréquence d'impulsion	40 kHz
Temps	2h
La température de bain	25°C

Après filtration, la solution obtenue a été concentrée sous vide.



Figure 3.4 : Dispositif expérimental de l'extraction par Ultrason.

III.3.3 Récupération des alcaloïdes

Les alcaloïdes ont été récupérés à partir des extraits obtenus par les deux procédés (extraction par Soxhlet [67] et extraction assistée par Ultrason [68]) selon le protocole suivant :

Le résidu a été dissout dans de l'eau distillée ensuite, il a été acidifié avec une solution (0.5N) d'acide sulfurique (H_2SO_4) jusqu'à atteindre un $pH=3.5$; puis il a été extrait avec de l'éther de pétrole (50ml) et l'éther diéthylique (50ml) pour éliminer les composés lipophiles, acides et neutres.

L'alcalisation de la phase aqueuse a été effectuée avec de l'ammoniaque (NH_4OH) à 25 % jusqu'à atteindre un $pH =9.5$. La phase aqueuse a été extraite avec du chloroforme (100ml). Après décantation, la phase organique est lavée avec de l'eau distillée à pH neutre, puis elle a été placée sur un desséchant (sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4)) afin d'éliminer toute trace d'eau ensuite concentrée à sec et à pression réduite pour l'obtention des alcaloïdes bruts. Après, l'extrait est mis dans un flacon propre, pesé au préalable et conservée jusqu'à son utilisation.

Le schéma suivant (figure 3.5) présente les différentes étapes de l'extraction des alcaloïdes (par Soxhlet et assisté aux ultrasons) à partir de chaque espèce.

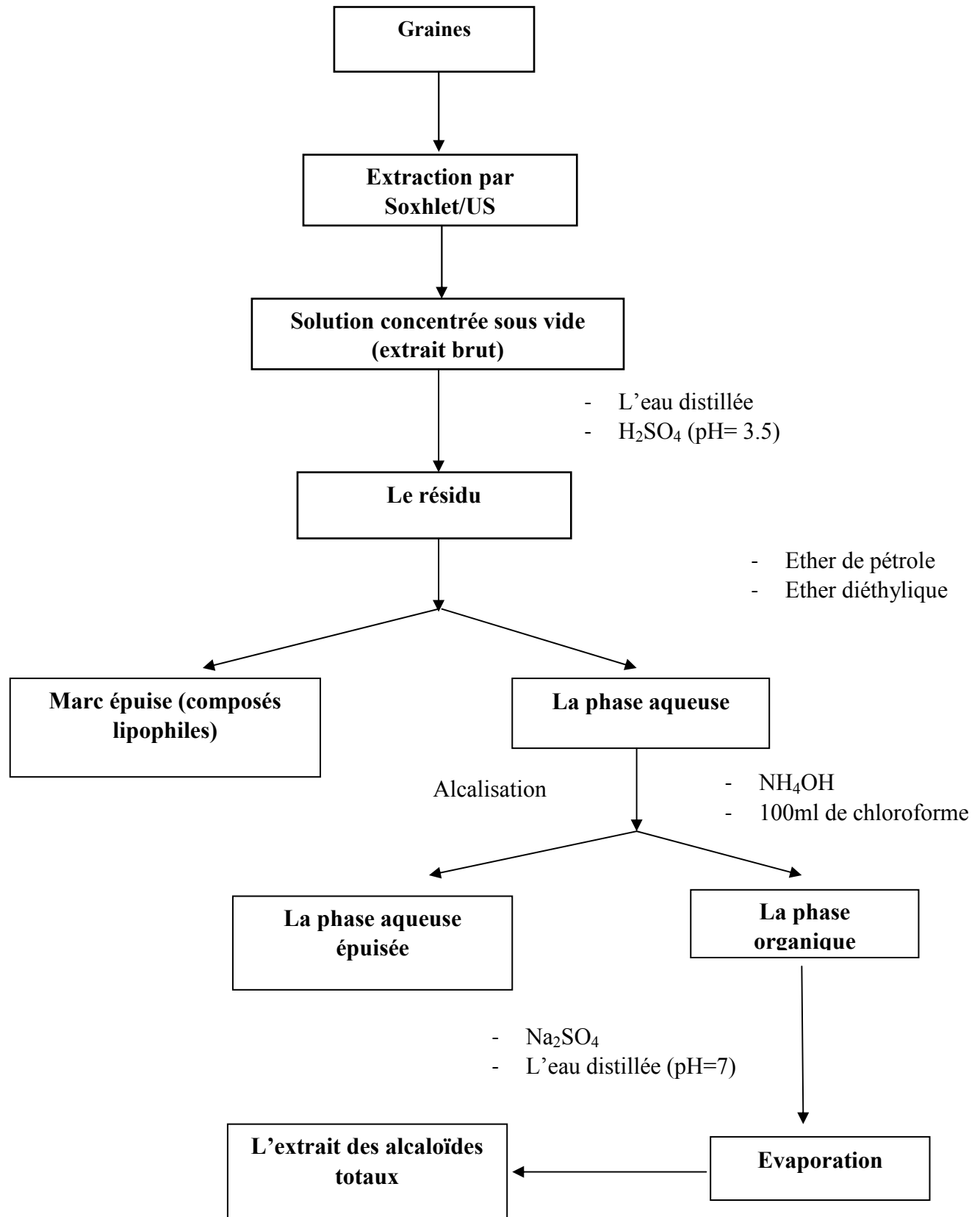


Figure 3.5 : Schéma d'extraction des alcaloïdes.

III.3. Caractérisation des extraits et des alcaloïdes obtenus :

III.3.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible type SHIMADZU 1201 UV-Visible. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

III.3.2. Analyse spectrale par infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Le spectre FTIR de l'échantillon de mucilage a été enregistré sur un spectrophotomètre FTIR de marque SHIMADZU- 8900, en préparant des pastilles de KBr de 13 mm de diamètre contenant 5% en poids de notre échantillon. Le spectre a été enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1}

III.4. Étude gravimétrique :

Notre étude a pour but de déterminer le comportement de l'acier XC48 vis-à-vis le phénomène de la corrosion uniforme dans un milieu acide (HCl 1M) en présence et sans inhibiteur. Cette étude permet d'évaluer la vitesse de dissolution d'un métal qui s'effectue dans un milieu déterminé à une concentration donnée afin de déterminer le pouvoir inhibiteur de substance testées par la gravimétrie, dans un bain thermostaté à température programmée afin de pouvoir fixer et contrôler la température de travail.

III.4.1. Matériau étudié :

Le matériau utilisé comme électrode est un acier XC48 dont la composition chimique et massique est donnée dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier XC48.

Eléments		C	S	Fe	P	Si	Mn	Al
% massique	Min	0.430	0	96	0	/	0.6	/
	Moy	0.493	0.0367	97.9	0.0143	0.216	0.771	0.0017
	Max	0.5	0.05	99.5	0.03	/	0.9	/

III.4.2. Préparation de la surface des plaques :

Pour éliminer les pellicules d'oxyde ainsi que les différents dépôts qui se forment sur la surface des plaques, afin que celle-ci soient lisses, planes et plus uniforme, on procède avant tout essai gravimétrie au polissage. Les éprouvettes sont soumises à un polissage mécanique, à l'aide d'une polisseuse sous jet d'eau, en utilisant du papier abrasif à différentes granulométries 80, 220, 400, 600 et 1200 (Figure 3.6).



Figure 3.6 : Dispositif expérimental d'une polisseuse.



Figure 3.7 : La pièce de XC48 avant et après polissage.

III.4.3. Solution corrosive :

La solution agressive présentée par notre milieu de corrosion est constituée d'une solution molaire d'acide chlorhydrique 1M. Elle est préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) en poids, en utilisant de l'eau distillé.

III.4.4. Préparation des solutions diluées :

Les différentes solutions (Figure 3.8) ont été préparées dans des béchers où différentes concentrations (500ppm, 400ppm, 300ppm, 200ppm, 100ppm, 50ppm) de deux extraits et des alcaloïdes extraits à partir de *Perganum harmala L.* et *Nigelle sativa L.* ont été préparées par dilution dans HCl (1N).



Figure 3.8 : Préparation des différentes solutions diluées.

III.4.5. Evaluation du pouvoir inhibiteur :

L'efficacité inhibitrice a été déterminée en basant sur les méthodes classiques et la perte de masse (la gravimétrie). Des expériences ont été réalisées à différents températures (20, 30, 40, 50 °C) afin de voir l'effet de température sur le phénomène de corrosion, confirmer la stabilité et l'efficacité de notre inhibiteur.

III.4.6. Méthode utilisée

Afin de déterminer l'efficacité d'inhibition de la corrosion acide de notre acier par les différents produits obtenus dans la 1^{er} étape, la gravimétrie a été employée. Son principe consiste à mesurer la masse ainsi que les dimensions du substrat métallique avant et après immersion dans le milieu agressif en présence et en absence de l'inhibiteur.

Les dimensions des échantillons d'alliage utilisés sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse digital. Les éprouvettes sont des parallélépipèdes de dimensions (2 cm, 1.5cm, 0.6cm).

Les pièces métalliques sont fixées avec des pinces en plastique ensuite elles sont introduites dans des béchers de 100 ml contenant une solution de HCl 1M, sans et avec ces produits obtenus dans les différentes conditions opératoires (figure 3.9). La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne des essais plus proches effectués dans les mêmes conditions. Le schéma du montage utilisé est illustré sur la figure 3.9.

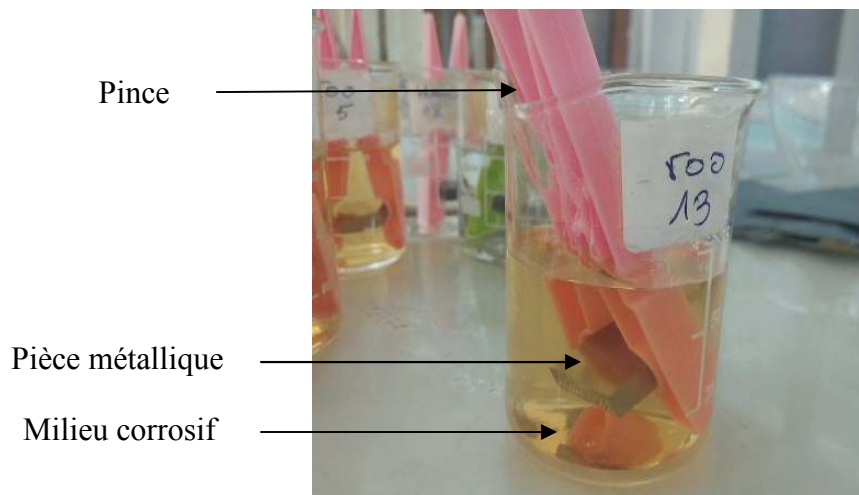


Figure 3.9 : Position de la pièce métallique dans le milieu corrosif.



Figure 3.10 : Dispositif expérimental de la gravimétrie.

La vitesse moyenne de la corrosion (V_{corr}) de l'acier en absence et en présence d'inhibiteur est déterminée par la formule suivante:

$$V_{corr} = \frac{m_i - m_f}{S \cdot t} \quad \left(\frac{g}{cm^2 \cdot h} \right)$$

Avec :

m_i : masse initiale

m_f : masse finale

S : surface totale

t : temps d'immersion

L'efficacité inhibitrice E(%) du composé synthétisé est calculée en utilisant l'équation suivante:

$$E_w \% = \frac{W_{corr} - W_{corr(inh)}}{W_{corr}} \times 100 \quad (3.2)$$

où W_{corr} et $W_{corr(inh)}$ sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Extraction des alcaloïdes :

IV.1. Rendement des alcaloïdes et des extraits bruts :

Les rendements des extraits bruts et des alcaloïdes sont représentés dans les figures (4.1 – 4.2) suivants :

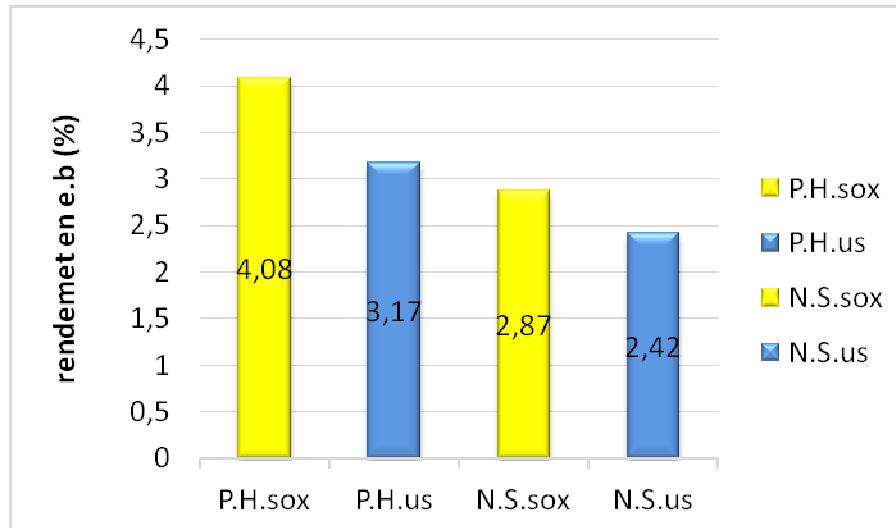


Figure 4.1 : Pourcentage en extrait brut de deux espèces obtenues par deux méthodes d'extractions.

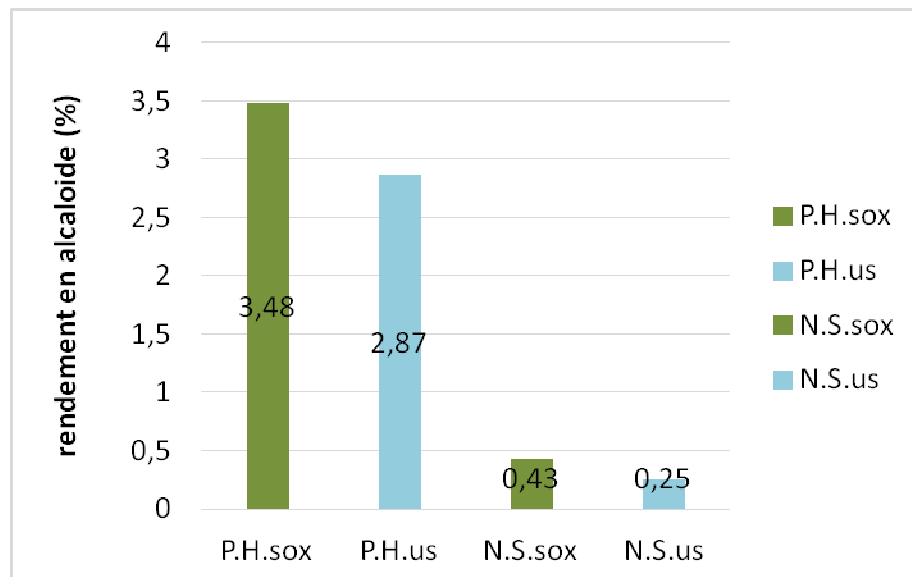


Figure 4.2 : Pourcentage en extrait des alcaloïdes de deux espèces obtenues par deux méthodes d'extractions.

Les résultats représentés sur la figure (4.1) montrent que le rendement de l'extraction des extraits bruts est le plus élevée (4.08-2.87%) respectivement comparant à celui assisté par ultrason (3.17-2.42%).

D'un autre part les résultats représentés sur la figure (4.2) montrent que les rendements moyens en alcaloïdes de *Peganum harmala L* et *Nigella sativa L* obtenus en utilisant l'extraction par Soxhlet sont les plus élevés de l'ordre de (3.48%-2.87%) comparant à l'extraction assistée par ultrason.

D'après les résultats cités dans la littérature, il est bien évident que *Peganum harmala L* contient une quantité beaucoup plus importante en alcaloïdes que celle de *Nigella sativa L*. Les résultats obtenus dans ce travail sont presque similaires aux autres résultats cités. En effet, d'après Rahman et Aman [69] ont observé des rendements allant de (5-10%) pour les alcaloïdes de *Peganum harmala L*, [70] ont observé des rendements de 2.45 % pour les alcaloïdes de *Nigella sativa L*.

I.2. Mis en évidence (tests phytochimiques) :

Les résultats de l'analyse phytochimique des extraits de *Peganum harmala L* et *nigella sativa L* sont regroupés dans le tableau 1 suivant :

Tableau 4.1 : Les tests phytochimiques des extraits de deux espèces *P.H* et *N.S*.

Métabolites	Extrait brut de <i>P.H</i>	Extrait brut de <i>N.S</i>
Alcaloïdes	+++	+
Flavonoïdes	++	++
Tanins	+	-
Stérols et triterpènes	+	+
Composés réducteurs	-	+

(-) : Nulle. (+)Faible. (++) : Moyennement riche. (+++) : Riche.

Les résultats obtenus à partir de l'étude phytochimique des extraits de *Peganum harmala L*, montrent que les principaux composés majeurs présents en grande quantité sont les alcaloïdes.

Les flavonoïdes, Tanins, Stérols et triterpènes viennent avec des faibles quantités. L'ensemble des travaux ont montrés que *Peganum harmala L* est fortement riche en alcaloïdes.

D'après les résultats obtenus à partir des extraits de *Nigella sativa L* on remarque que cette espèce est riche en flavonoïdes

Les autres composants à savoir les composées réductrices, Stérols, triterpènes et alcaloïdes sont présentes en faible quantité. Selon d'autre étude déjà réalisées sur *Nigella sativa L*, les flavonoïdes présentait la teneur la plus importante [71].

I.3. Techniques de caractérisation des extraits et des alcaloïdes obtenus :

La mise en évidence est une étape nécessaire mais non suffisante pour caractériser les alcaloïdes il est donc nécessaire de la compléter par des analyses spectroscopiques.

I.3.1. Spectroscopie ultraviolet visible (UV-VIS) :

L'analyse par l'UV-VIS des deux extraits de *Peganum harmala L* nous a donné le spectre suivant :

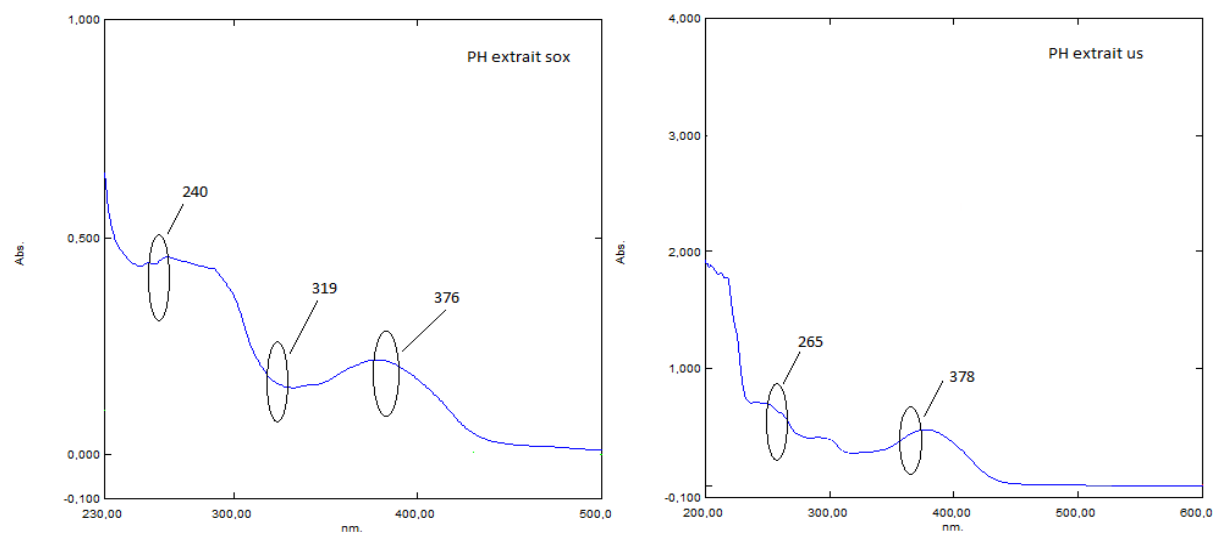


Figure 4.3 : Spectre UV-VIS des deux extraits de *Peganum harmala L*.

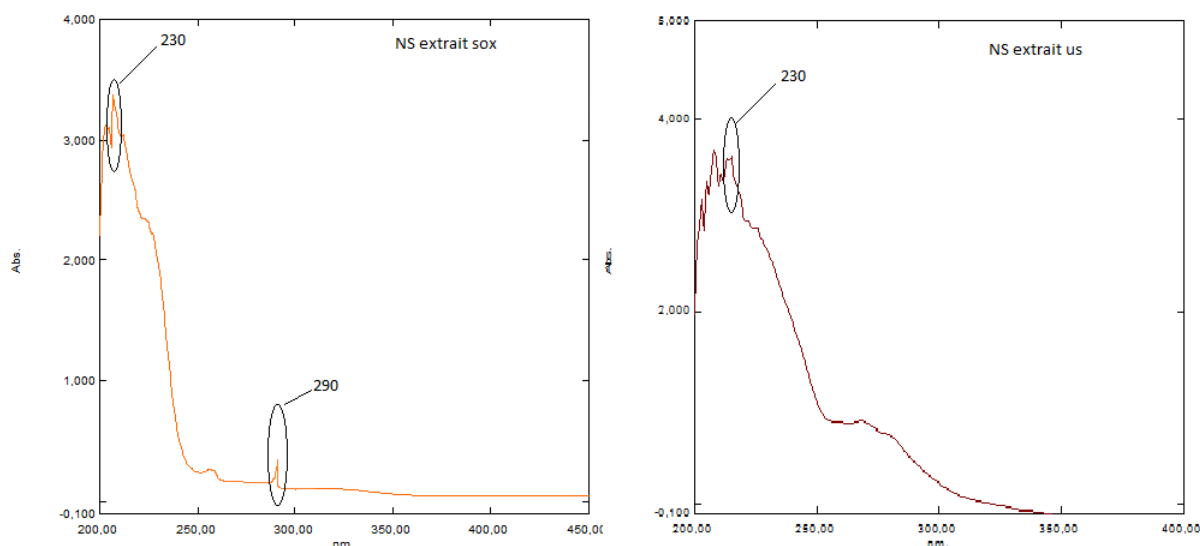


Figure 4.4 : Spectre UV-VIS des deux extraits de *Nigella sativa L.*

Les extraits de *Peganum harmala L* et *Nigella sativa L* absorbent dans l'ultraviolet entre 200 et 400 nm.

Sur le spectre UV de *Peganum harmala L*, quatre bandes d'absorption sont visibles : 375, 319, 265, 240 nm, la comparaison avec des travaux qui sont déjà fait permis de confirmer la présence des alcaloïdes majoritaires représentés dans le (tableau 4.2) :

Tableau 4.2 : Principaux alcaloïdes dans *Peganum harmala L.*

Composés	λ min (nm)	λ max (nm)
Harmaline et Harmalol	/	375
Harminine	245	322
Tetrahydroharminine	265	295

D'après Sohail et Aman ont montrés que l'harmaline et l'harminine étaient les principaux alcaloïdes présents dans la plante suivis par harmol et harmalol [71].

Sur le spectre UV de *Nigella sativa L*, deux bandes d'absorption sont visibles, la première bande à 290 nm et la seconde située à 230 nm. Le tableau 4.3 présente les principaux alcaloïdes contenus dans cette espèce.

Tableau 4.3 : Principaux alcaloïdes dans *Nigella sativa L*

Composés	λ min (nm)	λ max (nm)
Nigellimine	236	290
Nigellidine	/	230

Ces résultats concordent avec ceux rapportés par [72].

I.4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La caractérisation des produits d'extraction obtenus (extraits bruts et les alcaloïdes) par spectroscopie infrarouge a permis d'observer les bandes d'absorption illustrées par les spectres suivants (figures 4.5, 4.6, 5.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12) :

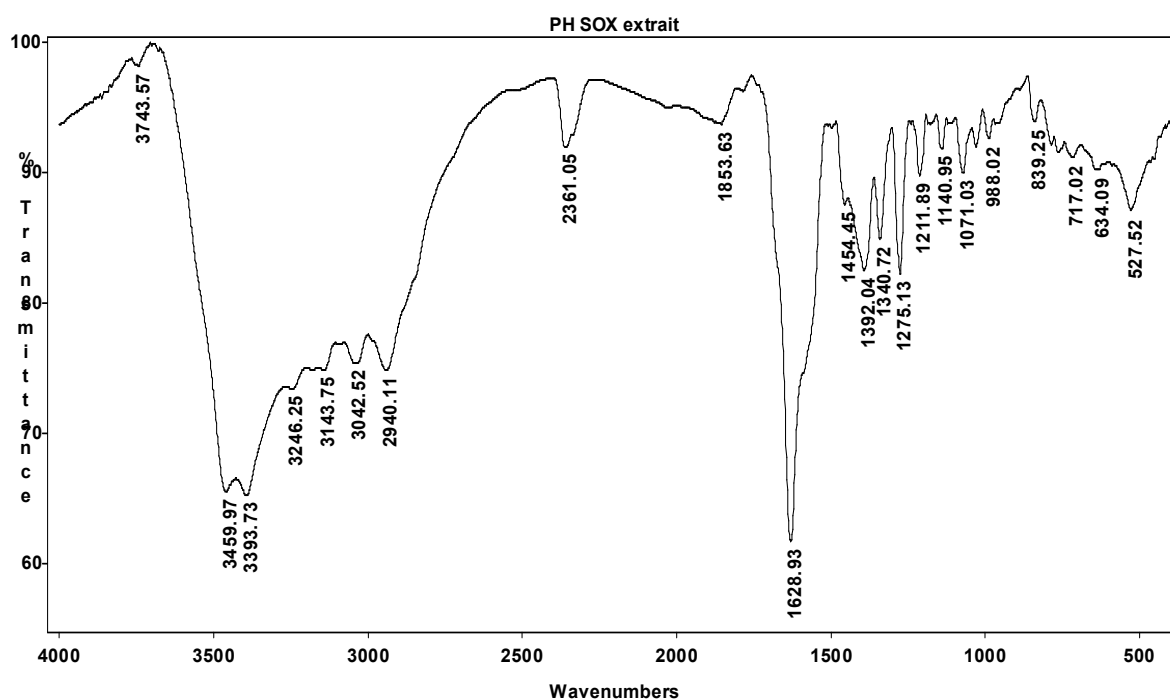


Figure 4.5 : Spectre IR d'extrait de *Peganum harmala L* obtenus par solvant volatil.

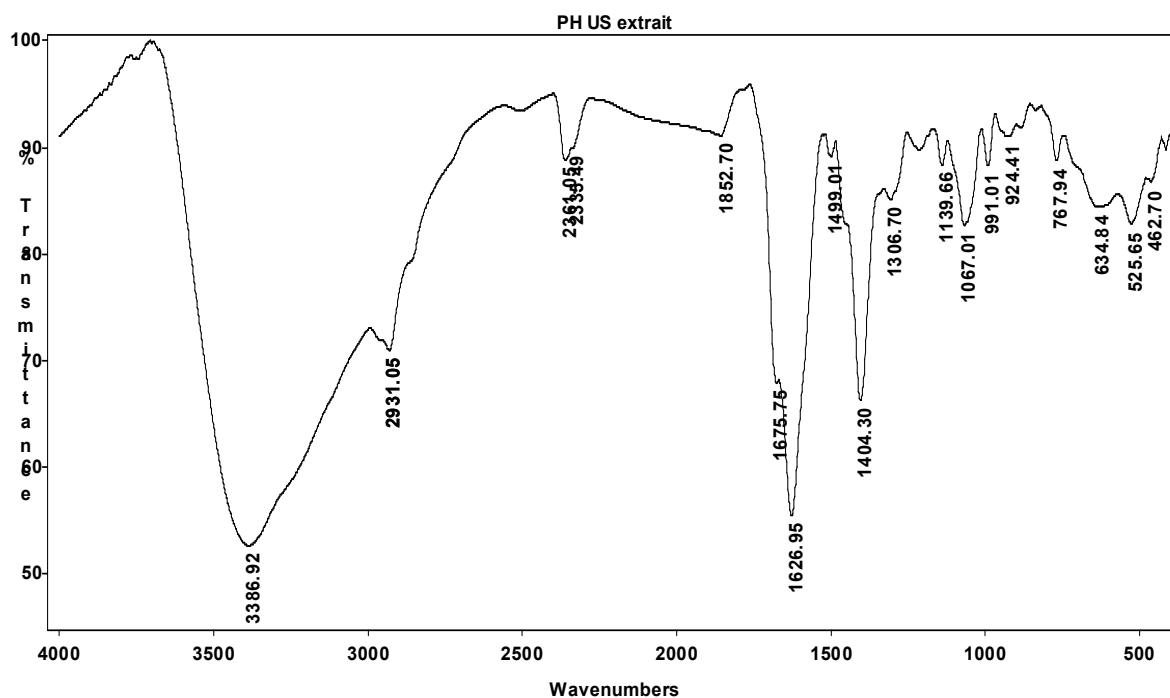


Figure 4.6 : Spectre IR d'extrait de *Peganum harmala L* obtenus par Ultrason.

L'analyse d'extrait de *Peganum harmala L* obtenus par les deux méthodes d'extraction a permis d'obtenir des spectres IR très intéressants du point de vue qualitatif. Les spectres obtenus sont reproduits sur les figures 4.5, 4.6.

Dans la région 3100-3500 cm^{-1} , pour les deux extraits, on observe la présence de la vibration N-H des amines à 3386,92-3459,97 cm^{-1} et la vibration C-H des groupes -CH₂ et -CH₃ entre 2980 et 2850 cm^{-1} . Les bandes qui caractérisent la présence des alcools, apparaissent à 1380,10 cm^{-1} , correspondant à une déformation d'O-H de moyenne intensité. Ces derniers sont identifiés également par l'apparition des bandes à 1275,13 et 1139,66 cm^{-1} due à l'allongement de la liaison C-O. à 1404,30 cm^{-1} . Dans cette même région, un pic important est identifié à 1645 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison C=C d'un alcène. On retrouve une bande caractéristique des alcanes, attribuable à la déformation de la liaison C-H. les bandes d'absorption caractéristiques des alcènes, l'une à 991,01 cm^{-1} et l'autre à 924,41 cm^{-1} . L'existence de ces différentes bandes d'adsorption témoigne de la présence des amines, des alcanes, des alcènes et des alcools dans l'extrait de *Peganum harmala L*.

Les alcaloïdes de *Peganum harmala L* obtenus par les deux méthodes ont été analysés par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus sont reproduits sur les figures 3.3-3.4.

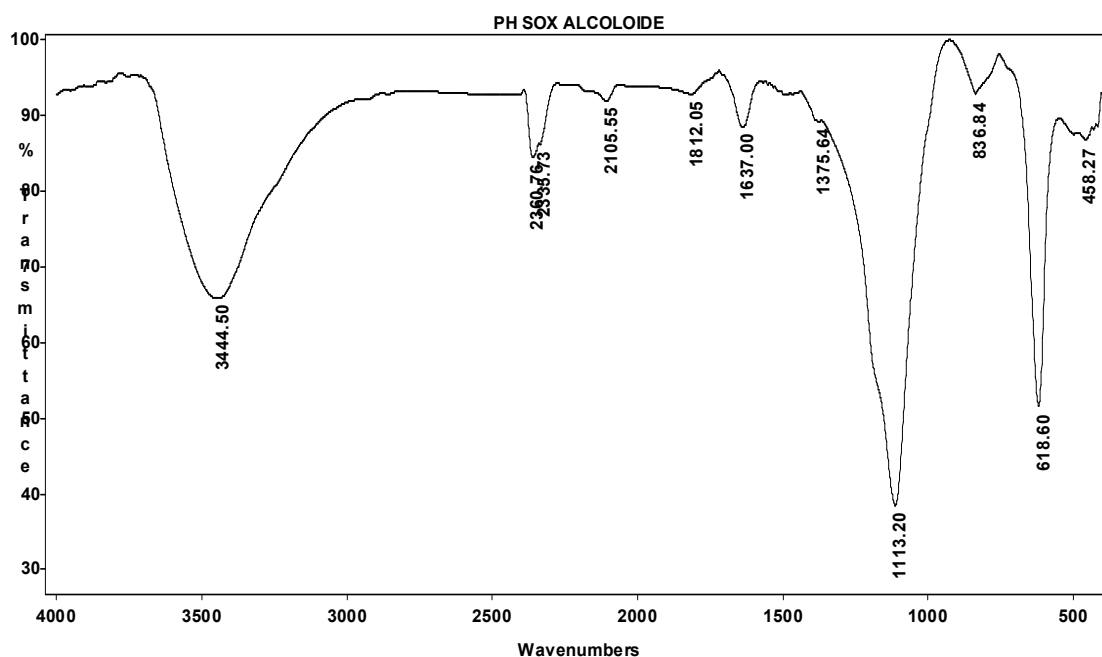


Figure 4.7 : Spectre IR des alcaloïdes de *Peganum harmala L* obtenus par solvant volatil.

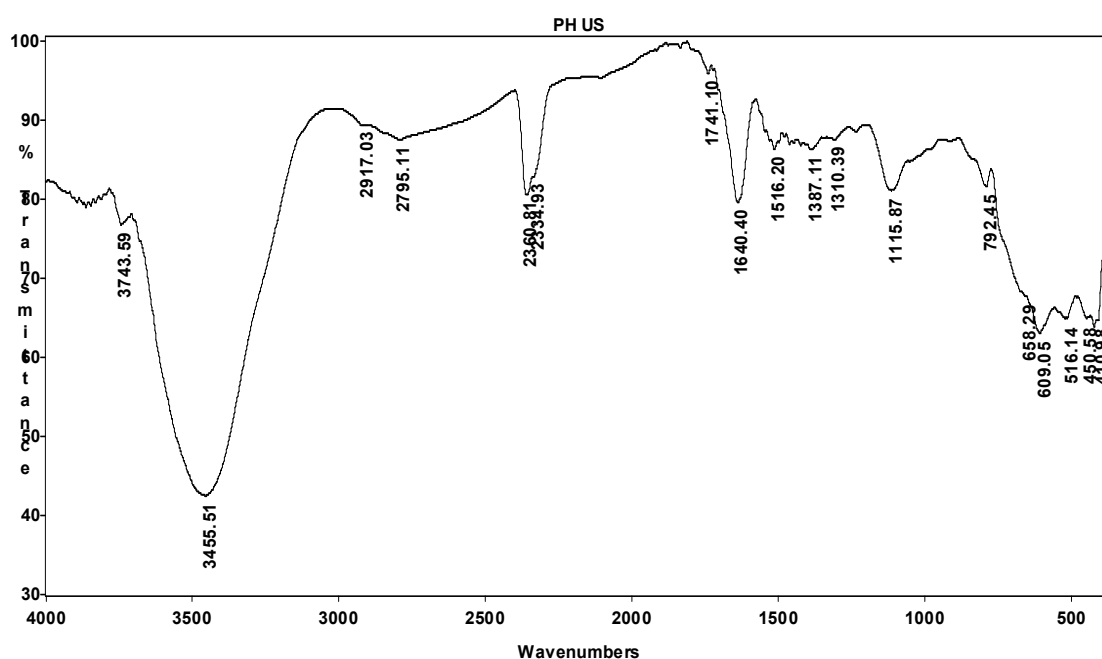


Figure 4.8 : Spectre IR des alcaloïdes de *Peganum harmala L* obtenus par Ultrason.

Les différentes bandes de vibration enregistrées sur la figure 4.7 et 4.8, permettent de vérifier la présence des composés insaturés de l'azote, des amines et alcanes dans Les alcaloïdes de *Peganum harmala L*.

Les bandes d'absorption à 3444,50 et 3455,51 cm^{-1} sont attribuées à l'allongement de moyenne intensité de la liaison $=\text{N-H}$ des alcaloïdes. Les bandes qui caractérisent la

présence des amines, apparaissent à $1640,40\text{-}1637,00\text{ cm}^{-1}$, correspondant à une déformation d’N-H de moyenne à forte intensité. On retrouve une bande caractéristique des alcanes, attribuable à allongement de moyenne à faible intensité de la liaison C-C à $1113,20\text{-}1115,87\text{ cm}^{-1}$.

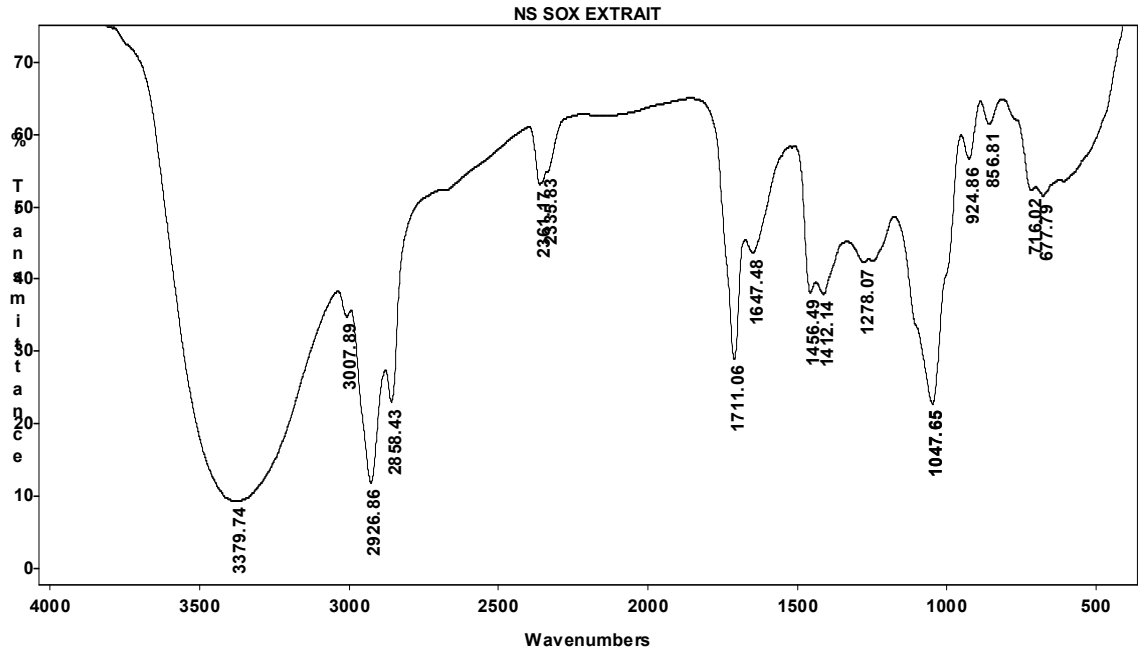


Figure 4.9: Spectre IR d’extract de *Nigella sativa L* obtenus par solvant volatil.

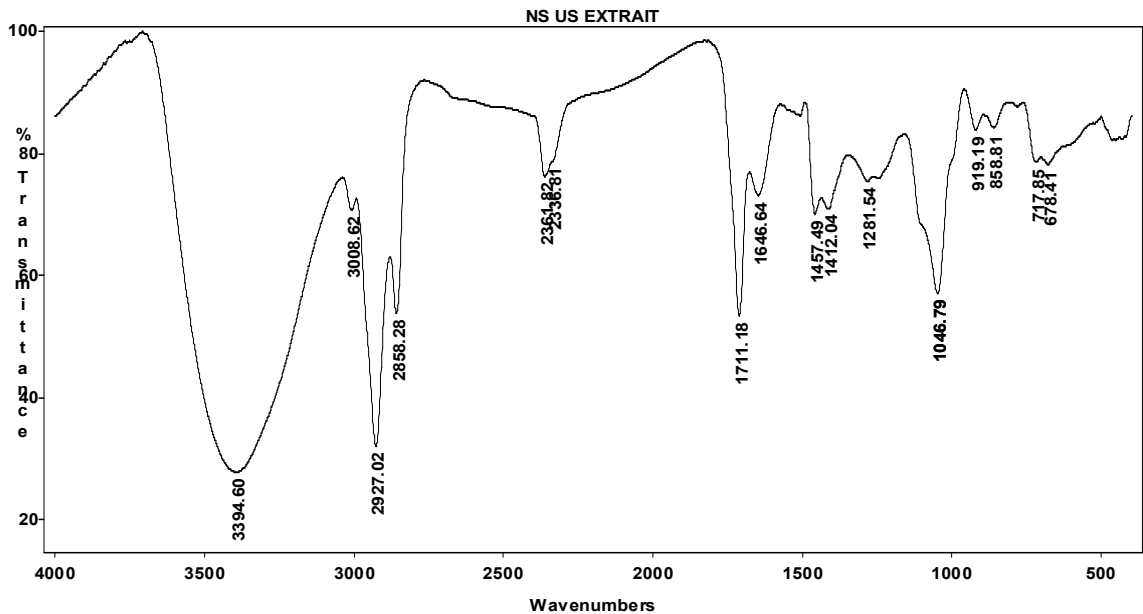


Figure 4.10 : Spectre IR d’extract de *Nigella sativa L* obtenus par Ultrason.

L'analyse d'extrait de *Nigella sativa L* obtenus par les deux méthodes d'extraction a permis d'obtenir des spectres IR. Les spectres obtenus sont reproduits sur les figures 4.9, 4.10..

Les bandes d'absorption à 3379,74 et 3394,60 cm^{-1} spécifique à la vibration de la liaison -N-H. On distingue Un ensemble de pic entre 2927,02 et 2850 cm^{-1} spécifique à la vibration de la liaison des groupements vinyle, ($\text{CH}=\text{CH}$), méthylène ($-\text{CH}_2$) et méthyle ($-\text{CH}_3$).

Deux autres pics localisés à 1711,06 et 1711,18 cm^{-1} spécifique aux vibrations du groupement carbonyle dans la fonction ester et cétone. Les bandes qui caractérisent la présence des amines, apparaissent à 1046,79 à 1047,65 cm^{-1} , correspondant à l'allongement de forte intensité de la liaison C-N.

Les alcaloïdes de *Nigella sativa L* obtenus par les deux méthodes ont été analysés par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus sont reproduits sur les figures 3.7-3.8.

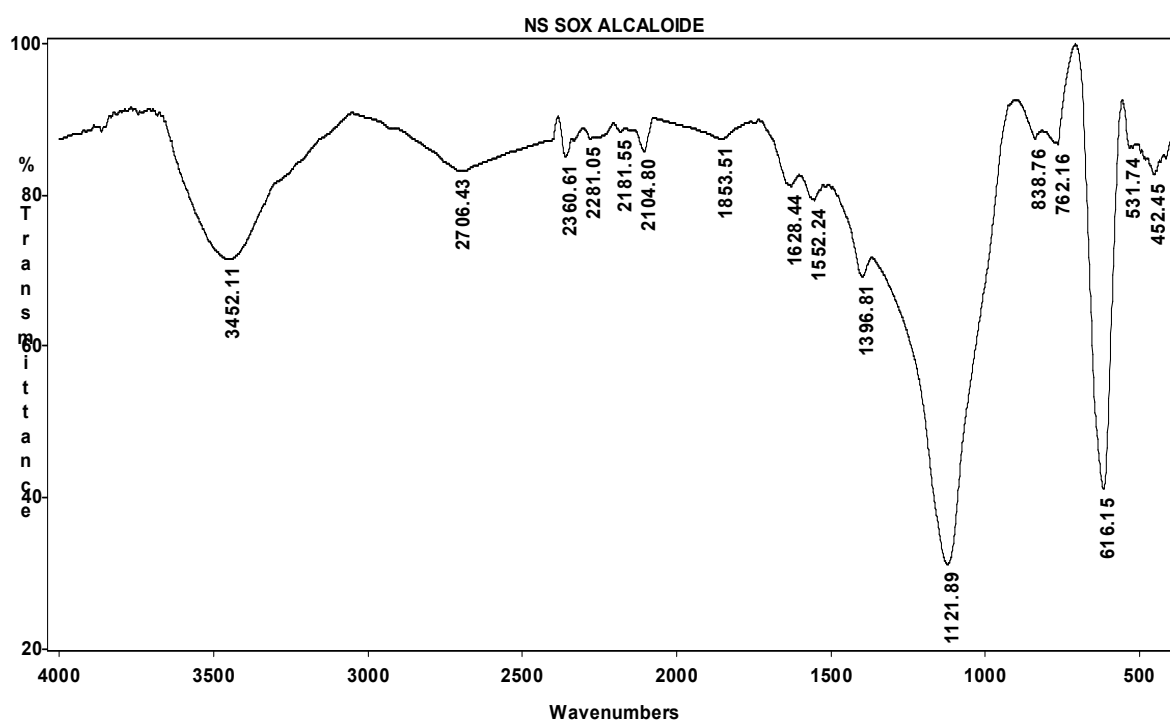


Figure 4.11 : Spectre IR des alcaloïdes de *Nigella sativa L* obtenus par solvant volatil.

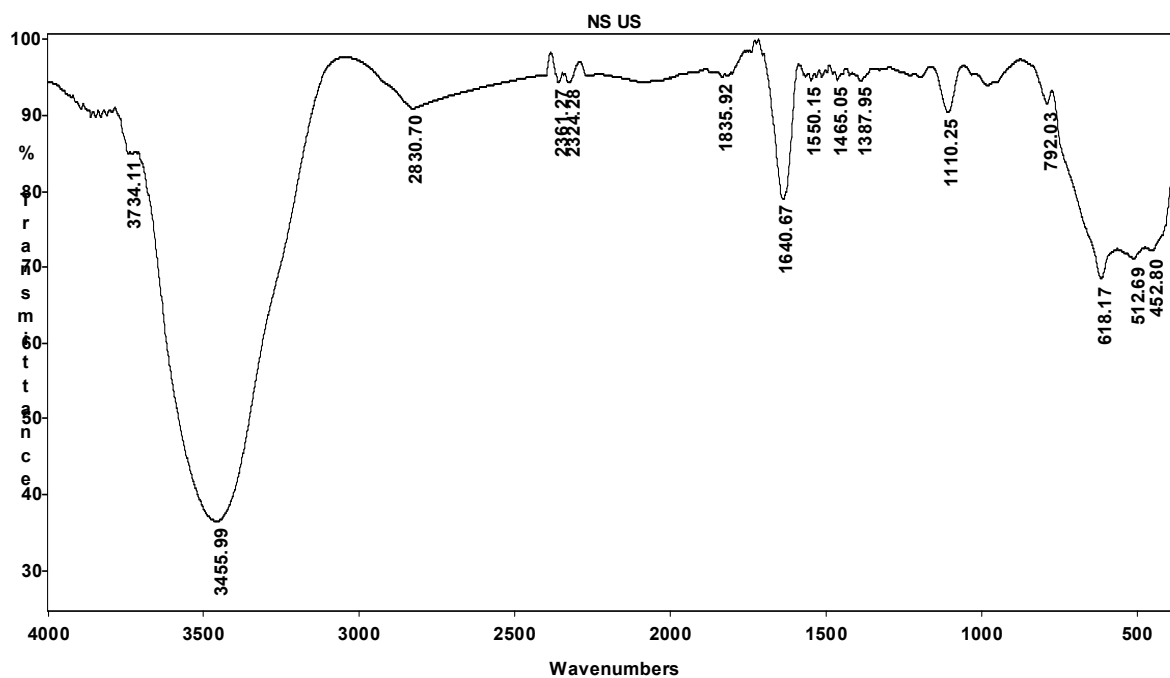


Figure 4.12 : Spectre IR des alcaloïdes de *Nigella sativa L* obtenus par Ultrason.

Les bandes de vibration enregistrées sur la figure 4.11 et 4.12, permettent de vérifier la présence de l'amine et l'alcool, alcane dans les alcaloïdes de *Nigella sativa L*.

Les bandes d'absorption à 3452,11 et 3455,99 cm^{-1} sont attribuées à l'allongement de moyenne intensité de la liaison N-H des amines.

Les bandes qui caractérisent la présence des alcools, apparaissent à 1121,89 cm^{-1} , correspondant à une déformation d'O-H de forte intensité. On retrouve une bande caractéristique des alcanes, attribuable à allongement de moyenne à faible intensité de la liaison C-C à 1121,89 et 1110,25 cm^{-1} . On retrouve une bande caractéristique des alcanes, attribuable à allongement de moyenne à faible intensité de la liaison C-C à 1113,20-1115,87 cm^{-1} . Dans cette même région, un pic important est identifié à 1640,67 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison C=C d'un alcène.

Le spectre de *Peganum harmala L* possède des pics qui ne sont pas présent dans le spectre de *Nigella sativa L*. En plus de cette différence, la taille des pics de la vibration de la liaison N- est importante dans le spectre IR de *Peganum harmala L* permettant de confirmer sa richesse en alcaloïdes par rapport à celle de *Nigella sativa L*.

I. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide (HCl 1M) :

II.1.Gravimétrie :

II.1.Effet de la concentration à 20 °C :

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage compliqué. Les dimensions des échantillons d'acier sont 2 cm* 1,5 cm* 0.6 cm. Ces échantillons sont immergés dans HCL 1M sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur synthétisent.

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 6 heures d'immersion, à 20 °C.

II.1. 1.1. *Peganum harmala L* :

a) L'extrait de *Peganum harmala L* :

Tableau 4.4, regroupe les valeurs de vitesse de corrosion (V_{corr}) de notre matériau, et l'efficacité inhibitrice E(%) pour différentes concentration de l'extrait de *Peganum harmala L* déterminés par gravimétrie pour une durée d'immersion de 6 heure, à 20°C.

Les résultats trouvés permettent de remarquer que la vitesse de corrosion d'acier XC48 diminue en présence de l'extrait de *Peganum harmala L* à différentes concentration, ce qui révèle les propriétés inhibitrices de cet extrait vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans le milieu considéré. Il s'agit d'une inhibition engendrée par l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier, qui bloque les sites actifs du métal, en formant vraisemblablement une couche protectrice vis-à-vis des espèces agressives.

On peut constater qu'il existe une concentration de 500 ppm pour laquelle l'efficacité de l'inhibiteur atteint une valeur maximale de 93%.

Tableau 4.4 : vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différents concentration de l'extrait de *P.H* pour la corrosion de l'acier XC48 dans HCL 1M pendant 6heures à 20°C.

C(ppm)	$\Delta m(g)$	S (cm ²)	$V_{cor}(mg/cm^2.h)$ *10 ⁻⁵	$V_{cor\ moy} (mg/cm^2.h)$	E(%)
50	0,0056	9,78	9,5432	9,4580	54,2804
	0,0055	9,78	9,3728		55,0968
100	0,0049	9,78	8,3503	8,3460	59,9954
	0,005	9,99	8,3416		60,0370
200	0,0027	10,03	4,4865	4,4955	78,5060
	0,0027	9,99	4,5045		78,4200
300	0,0016	10,2	2,6143	2,6365	87,4751
	0,0016	10,03	2,6586		87,2628
400	0,0005	10,2	8,1699	1,3645	90,8398
	0,0012	10,46	1,9120		90,1285
500	0,0009	10,72	1,3992	1,3532	93,2965
	0,0008	10,2	1,3071		93,7375

b) Les alcaloïdes de *Peganum harmala L* :

Nous avons essayé de tester les alcaloïdes extraits à partir de *Peganum harmala L* contre la corrosion de notre acier en HCl 1 M.

Les résultats de vitesse de corrosion (V_{cor}) de l'acier et l'efficacité inhibitrice E(%) déterminés pour une durée d'immersion de 6 heures, à 20°C, en présence des alcaloïdes de *Peganum harmala L* à différentes quantités, sont rassemblées dans le tableau 4.5.

L'examen des résultats obtenus dans le tableau 4.5, nous permet de constater qu'il ya diminution de la vitesse de corrosion avec les alcaloïdes de *Peganum harmala L*, ce qui confirme leur pouvoir inhibiteur qui augmente en fonction de la quantité ajoutée.

Tableau 4.5 : vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des alcaloïdes de *P.H* pour la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M pendant 6 heures à 20°C.

C(ppm)	$\Delta m(g)$	S (cm ²)	$V_{cor}(mg/cm^2.h)$	$V_{cormoy} (mg/cm^2.h)$	E(%)
50	0,0099	9,78	0,000168	0,000167	25,3888
	0,0097	9,68	0,000167		26,1409
100	0,0092	9,78	0,000156	0,000155	30,6643
	0,0091	9,78	0,000155		31,4180
200	0,008	9,78	0,000136	0,000138	39,7081
	0,0082	9,78	0,000139		38,2008
300	0,0081	10,2	0,000132	0,000130	41,4681
	0,0076	9,78	0,000129		42,7227
400	0,0075	10,2	0,000121	0,000115	46,2256
	0,0067	10,8	0,000109		46,2142
500	0,0065	10,2	0,000106	0,000105	53,0299
	0,0066	10,7	0,000105		53,9332

Les courbes de l'évolution de la vitesse de corrosion V_{cor} et l'efficacité inhibitrice E% de l'acier en milieu HCL 1M, lors de l'ajout des inhibiteurs (extrait et l'alcaloïde de *Peganum harmala L*) à différentes concentrations sont représentés dans les figures 4.13 et 4.14.

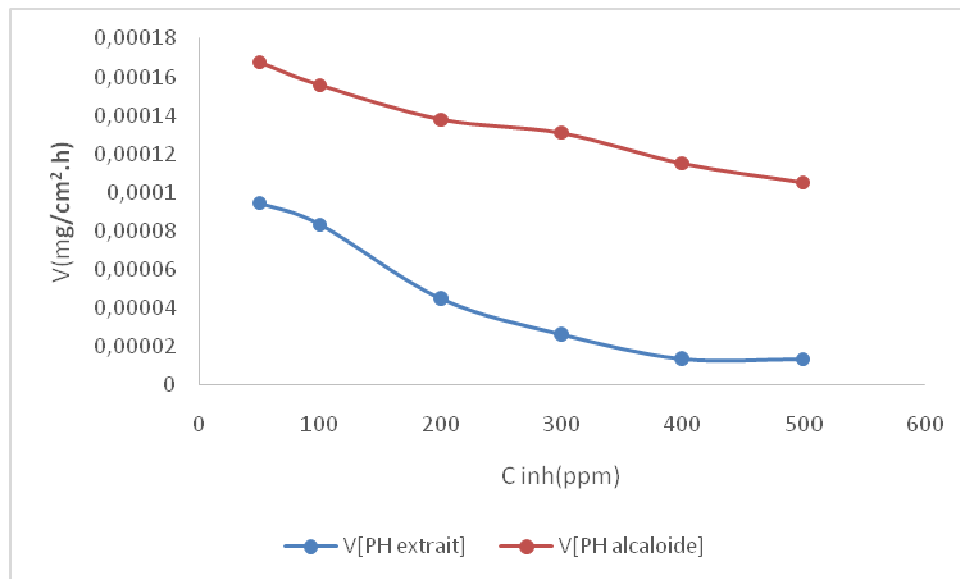


Figure 4.13 : Variation de la vitesse de la corrosion des extraits de *P.H* en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCl 1M à 20 °C.

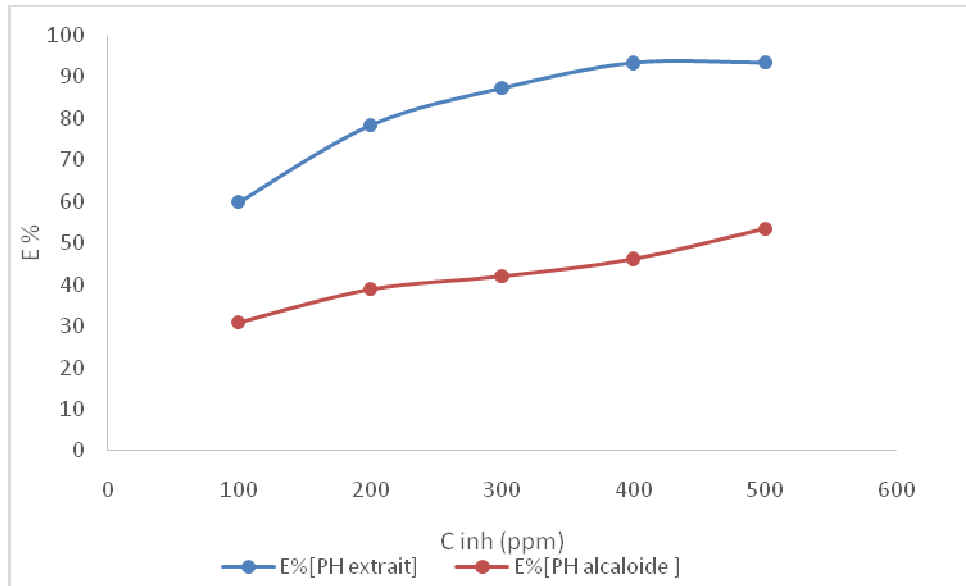


Figure 4.14 : Variation de l'efficacité inhibitrice des extraits de *P.H* en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCl 1M à 20 °C.

L'examen de ces courbes nous permet de noter que la vitesse de la corrosion de l'acier en milieu HCL 1M diminue quand la concentration en inhibiteur augmente, et par conséquent l'efficacité augmente et atteint une valeur maximale en présence de 500 ppm de l'extrait de *Peganum harmala L*).

II.1.1.2. *Nigella sativa L* :

a) L'extrait de *Nigella sativa L* :

Les valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité d'inhibition E(%) calculées par gravimétrie pour différentes concentrations de notre extrait de *Nigella sativa L* en milieu chlorhydrique molaire sont regroupées dans le tableau 4.6.

L'analyse des résultats du tableau 4.6, nous montre clairement que le composé obtenu possède une activité inhibitrice remarquable de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. Notamment il existe une concentration critique pour laquelle l'efficacité de l'inhibiteur atteint une valeur maximale, au-delà, elle diminue. En effet, pour une concentration de 400 ppm, l'extrait de *Nigella sativa L* présente une efficacité d'environ 62,003 %.

Tableau 4.6 : vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différents concentration de l'extrait de *N.S L* pour la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M pendant 6heures à 20°C.

C (ppm)	$\Delta m(g)$	S (cm ²)	V _{cor} (mg/cm ² .h)	V _{cor moy} (mg/cm ² .h)	E(%)
50	0,0115	9,28	0,000206	0,000204	20,6028
	0,0113	9,28	0,000202		21,9836
100	0,0097	9,28	0,000174	0,000173	33,0302
	0,0101	9,78	0,000172		33,8335
200	0,0087	9,28	0,000156	0,000158	39,9343
	0,0089	9,28	0,000159		38,5535
300	0,0068	9,68	0,000117	0,000115	54,9921
	0,0065	9,75	0,000113		56,4832
400	0,0061	9,78	0,000103	0,000101	60,0381
	0,0058	9,78	9,884*10 ⁻⁵		62,0034
500	0,0064	9,78	0,000109	0,000107	58,0727
	0,0064	9,99	0,000106		58,9541

b) Les alcaloïdes de *Nigella sativa L* :

Le tableau 4.7, regroupe les valeurs de vitesse de corrosion (V_{corr}), et l'efficacité inhibitrice E(%) déterminés pour une durée d'immersion de 6 heures, à 20°C, en présence des alcaloïdes de *Nigella sativa L* à différentes quantités.

L'analyse des résultats regroupés dans le tableau 6, confirme le pouvoir inhibiteur de notre substance vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans le milieu acide, qu'est traduit par la diminution de la vitesse de corrosion de substrat métallique en sa présence. En termes d'efficacité, l'inhibiteur à base des alcaloïdes de *Nigella sativa L* a une efficacité de l'ordre de 48,97 % pour une concentration de 500 ppm.

Tableau 4.7 : vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des alcaloïdes de *N.S* pour la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M pendant 6 heures à 20°C .

C (ppm)	$\Delta m(g)$	S (cm ²)	$V_{cor} (mg/cm^2.h)$	$V_{cor\ moy} (mg/cm^2.h)$	E(%)
50	0,0093	9,28	0,000167	0,000166	16,6445
	0,0092	9,28	0,000165		17,5408
100	0,0090	9,28	0,000158	0,000158	21,1260
	0,0093	9,78	0,000158		20,9060
200	0,0082	9,28	0,000147	0,000148	26,5037
	0,0083	9,28	0,000149		26,0556
300	0,008	9,68	0,000137	0,000135	31,2593
	0,0078	9,78	0,000132		32,4612
400	0,0074	9,78	0,000126	0,0001225	37,0650
	0,0067	9,78	0,000119		37,0602
500	0,0063	10,2	0,000102	0,000102	48,6264
	0,006	9,78	0,000102		48,9716

Les courbes de l'évolution de la vitesse de corrosion V_{cor} et l'efficacité inhibitrice E% de l'acier en milieu HCL 1M, lors de l'ajout des inhibiteurs (extrait et l'alcaloïde de *Nigella sativa L*) à différentes concentrations sont représentés dans les figures 4.15 et 4.16.

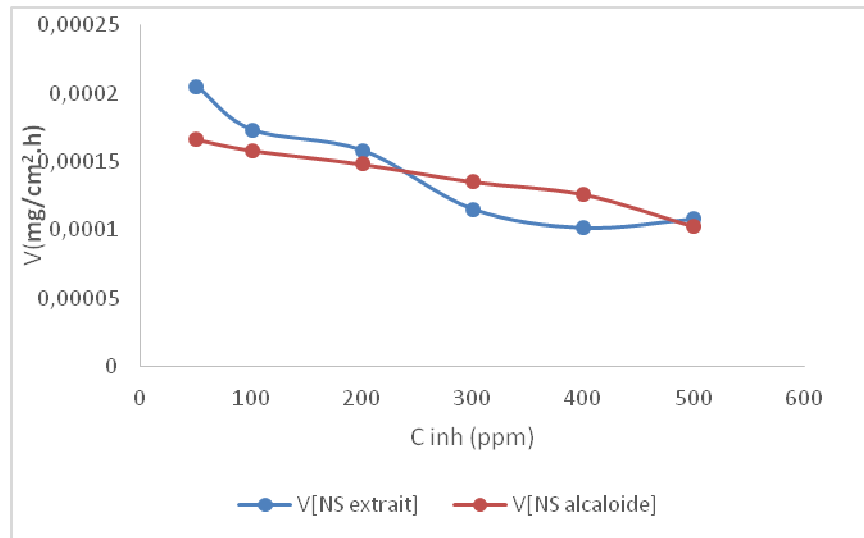


Figure 4.15 : Variation de la vitesse de la corrosion des extraits *N.S* en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCl 1M à 20 °C.

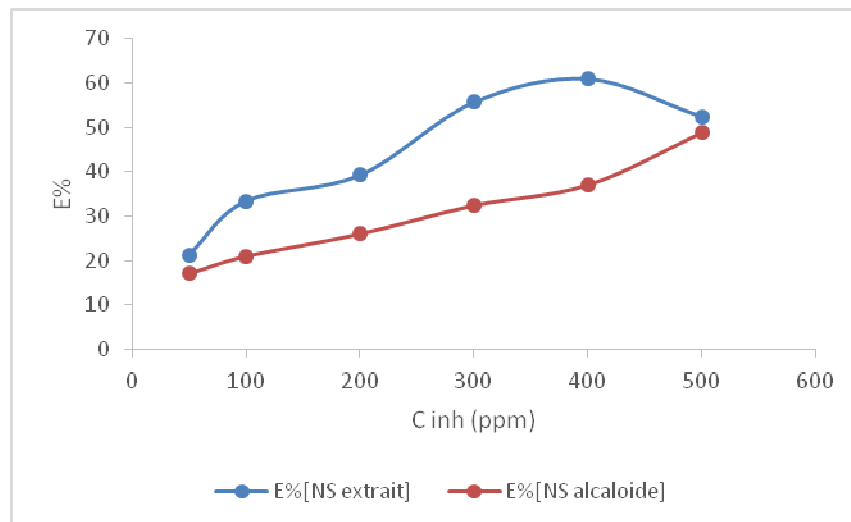


Figure 4.16 : Variation de l'efficacité inhibitrice des extraits de *N.S* en fonction de la concentration en inhibiteur dans HCl 1M à 20 °C.

L'examen de ces courbes nous permet de noter que la vitesse de la corrosion de l'acier en milieu HCL 1M diminue quand la concentration en inhibiteur augmente, et par conséquent l'efficacité augmente et atteint une valeur maximale en présence de l'extrait de *Nigella sativa L.*

II.1.2. Effet de la température :

La température est l'un des facteurs susceptible de modifier le comportement d'un matériau dans le milieu corrosif. Elle peut de modifier aussi la nature de l'interaction métal/inhibiteur dans un milieu donne. L'augmentation de la température favoriserait ainsi la désorption de l'inhibiteur et conduirait à une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier.

Pour détermine l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composes étudiées, nous avons effectués une étude entre 20C° à 50 C° par la méthode gravimétrique.

Les résultats obtenus sont présentées dans le tableau 4.8. L'analyse du tableau 4.8 montre que, dans la gamme de température 20-50°C la vitesse de corrosion augmente au fur et à mesure que la température augmente, en absence et en présence des inhibiteurs et aussi que le pouvoir protecteur des inhibiteurs testés diminue avec l'augmentation de la température. La diminution de E(%) des inhibiteurs avec l'augmentation de la température est une preuve de l'adsorption physique des inhibiteurs sur la surface de l'électrode.

En effet, la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température a été expliquée par Ammar et al. [73] comme le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface de fer et l'inhibiteur. Ces interactions sont très sensibles à la l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente.

Tableau 4.8: Effet de la température sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M seul et en présence de l'inhibiteur, à 20 et 50°C.

T (°C)	Inhibiteur	C inh (ppm)	V _{corroy} (mg/cm ² .h)	E(%)	
20	Blanc		0,000115	/	
	P.H. extrait	400	1,3645	90,4841	
		500	1,3532	93,6937	
	P.H. alcaloïde	400	0,000115	46,2199	
		500	0,000105	53,4815	
	N.S.extrait	400	0,000101	61,0207	
		500	0,000107	58,5134	
	N.S. alcaloïde	400	0,0001225	37,0626	
		500	0,000102	48,799	
	40	Blanc		0,000138	/
		P.H. extrait	400	0,000417	58,0141
			500	0,000337	77,1428
P.H. alcaloïde		400	8,7635*10 ⁻⁵	43,0348	
		500	7,9259*10 ⁻⁵	48,9012	
N.S.extrait		400	4,303*10 ⁻⁵	68,9106	
		500	5,3959*10 ⁻⁵	61,0137	
N.S. alcaloïde		400	0,000128	36,8237	
		500	0,000117	49,9148	
50		Blanc		0.000195	/
		P.H. extrait	400	8,7635*10 ⁻⁵	56,2008
			500	7,9259*10 ⁻⁵	60,8210
	P.H. alcaloïde	400	0,000108	45,0091	
		500	0,000106	44,9179	
	N.S.extrait	400	3,9195*10 ⁻⁵	70,1470	
		500	5,1838*10 ⁻⁵	60,5176	
	N.S. alcaloïde	400	0,000121	37,9471	
		500	0,000114	41,7805	

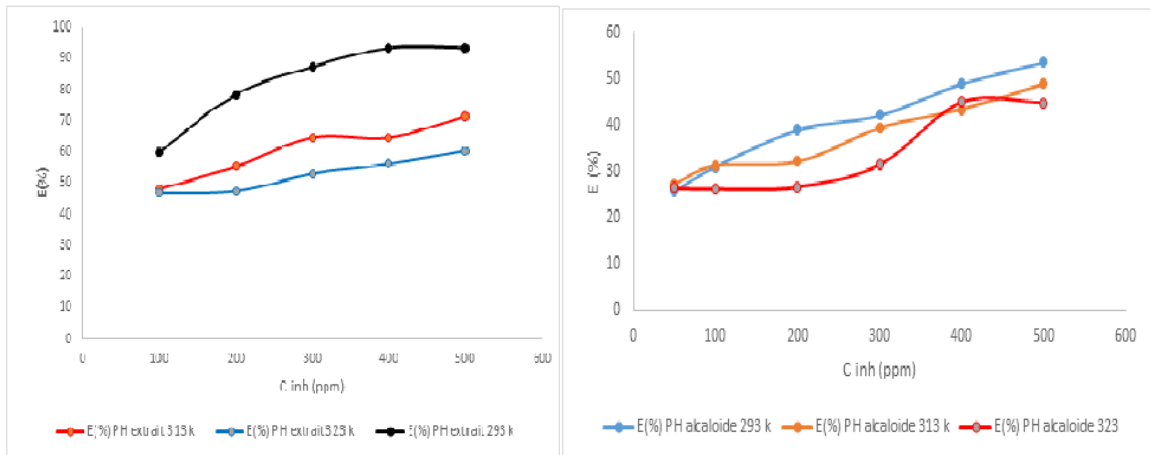


Figure 4.17 : variation d'E% des deux extraits de *P.H* en fonction de la température.

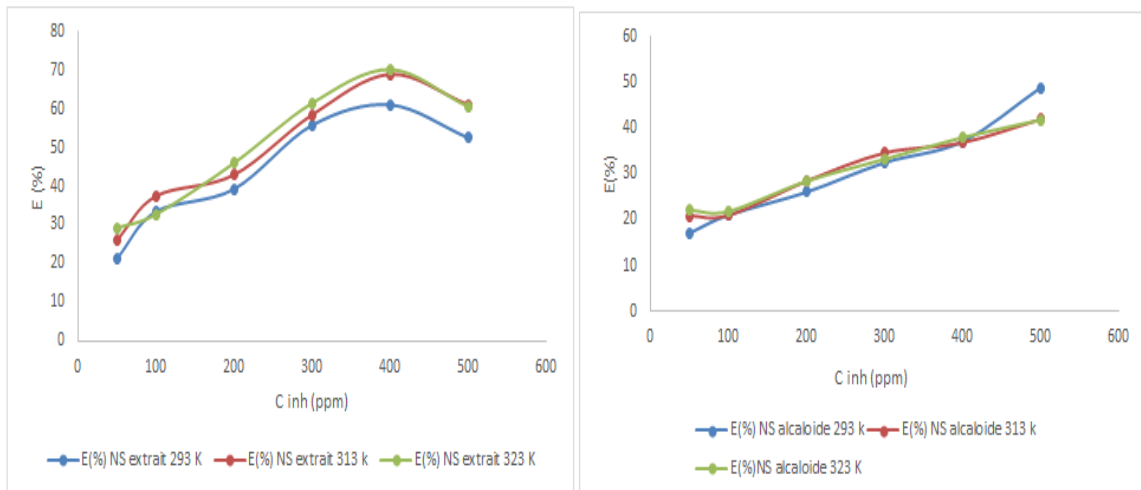


Figure 4.18 : variation d'E% des deux extraits de *N.S* en fonction de la température.

II.2. Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme de la réaction électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Afin d'obtenir l'isotherme, le taux de recouvrement de la surface métallique en fonction de la quantité en inhibiteur doit être obtenu. Ce taux de recouvrement de la surface métallique (θ) a été calculé par l'équation (1) :

$$\theta = \frac{E (\%)}{100} \quad (1)$$

L'efficacité relative d'inhibition dépend :

- du taux de recouvrement (θ) de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur
- de la fixation de la molécule d'inhibiteur sur le métal ;
- de la stabilité du complexe qui dépend de la planéité de la molécule.

Au cours de cette étude, les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'extrait de *Peganum harmala L* obtenues à partir des mesures de perte de poids dans le domaine de température étudiée (20 C°), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de l'inhibiteur. Ainsi différentes isothermes comprenant Langmuir, Frumkin, Temkin, Freundlich (**Annexe 03**) ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (figure 4.19). Selon ces isothermes le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivants :

- **Isotherme d'adsorption de Langmuir** : $\frac{\theta}{1-\theta} = K * C_{inh}$.
- **Isotherme d'adsorption de Framkin**: $\exp(-2a \theta) = K * C_{inh}$
- **Isotherme d'adsorption de Freundlich** : $\ln \Theta = \ln K + 1/n \ln C_{inh}$

Où :

- a est une constante d'interaction entre particules adsorbées,
- K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et (C_{inh}) la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

L'isotherme d'adsorption tracée est :

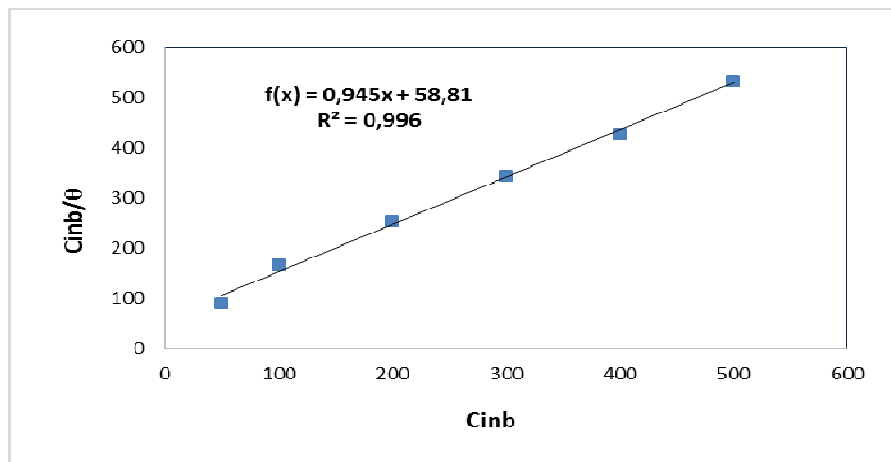


Figure 4.19 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans le milieu HCl 1M, en présence l'extrait de *Peganum harmala L* à 20°C, après 6h d'immersion.

D'après cet isotherme d'adsorption montre que, la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire. Ce qui indique que l'adsorption de l'extrait de *Peganum harmala L* sur la surface de notre acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. On conclut que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte. Le coefficient de corrélation (R^2) est proche de 1, confirmant la validité du modèle choisi.

II.3. Détermination des énergies d'activation :

L'étude de l'influence de la température sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier a été effectuée par gravimétrie, cette étude permet la détermination de l'énergies d'activation E_a du processus de corrosion et par conséquent, nous renseigner sur le mécanisme d'inhibition.

L'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice révèle différentes interprétations dans la littérature.

Selon l'action de la température, Revoici [74] classe les inhibiteurs en trois groupes :

1. Inhibiteurs, dont le taux d'inhibition diminue avec l'augmentation de la température .La valeur de l'énergie d'activation E_a obtenue est plus grande que celle obtenue en absence de l'inhibiteur.
2. Inhibiteurs, dont l'efficacité ne change pas avec la variation de la température. La valeur de l'énergie d'activation E_a ne change pas en présence ou en absence d'inhibiteur.
3. Inhibiteur, dont l'efficacité inhibitrice augmente avec l'élévation de la température. La valeur d'activation E_a obtenue diminue par rapport à celle en absence de l'inhibiteur.

Le 1^{er} groupe des inhibiteurs est souvent interprété par la formation d'un film s'adsorbé de caractère physique (liaison de nature électrostatique, faible), par contre dans le cas du 3^{eme} groupe des inhibiteurs ; l'adsorption chimique des molécules organiques à la surface de métal est la plus probable.

La dépendance de type Arrhenius observée entre la vitesse de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, selon la relation [75] :

$$\ln V_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

Avec : V_{corr} : la vitesse de corrosion ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$).

A : le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius.

E_a : L'énergie d'activation (kJ/mol).

R : la constante des gaz parfaits ($\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$).

T : la température (K).

L'activation a été déterminée en traçant le logarithme de la vitesse de corrosion par rapport à $1000/T$ d'extrait de *P.H* (Figure 4.23).

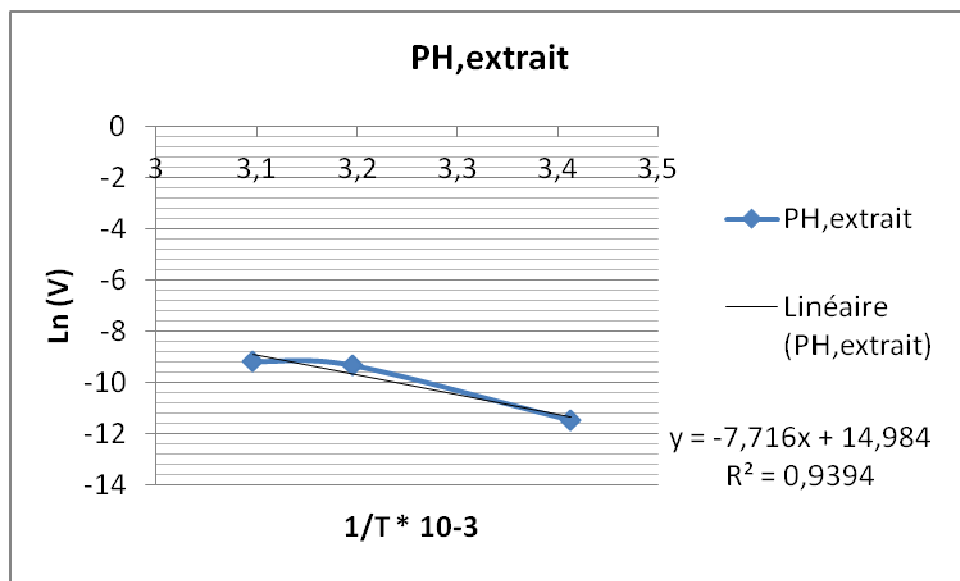


Figure 4.23 : Les parcelles d'Arrhenius de la vitesse de corrosion de l'acier XC48 dans la solution de HCl 1M de l'extrait brut de *Peganum harmala L*.

Les valeurs calculées des énergies d'activations en présence et en absence de l'extrait de *Peganum harmala L* respectivement sont $64,91$ et $43,56 \text{ KJ} \cdot \text{mole}^{-1}$. En effet, la valeur d' E_a en présence de l'inhibiteur est supérieure à la valeur d' E_a obtenue pour la solution

corrosive seule. Ce qui traduit que l'inhibiteur étudié s'adsorbe sur la surface métallique par des liaisons de nature électrostatiques (physisorbé à la surface de l'électrode).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Corrosion Cost And Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. To Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156 (2001).
- [2]: E.Heitz, Proc.4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S, Sez. V, Suppl. 6 (1975) 4322.
- [3]: P.B Raja, M.G. Sethuraman, Mater. Lett. 62 (2008) 113.
- [4] : Bruneton J., 2009. Pharmacognosie. Phytochimie. Plantes médicinales. 4^e édition, Lavoisier, Paris, 1269 p.
- [5]: Arshad N, Neubauer C, Hasnain S, & Hess M (2008). *Peganum harmala* can minimize *Escherichia coli* infection in poultry, but long-term feeding may induce side effects. *Poultry Science*, **87**: 240-249.
- [6]: The Angiosperm Phylogeny Group, 2009 ; Moghadam *et al.*, 2010.
- [7]: Agedilova M, Turmukhambetov A, Schultz E, Shakirov M, & Adekenov S (2006). Components of the aerial part of *Peganum harmala*. *Chemistry of Natural Compounds*, **42**: 226-227.
- [8] : Aouadhi S. (2010). Atlas des risques de la phytothérapie traditionnelle étude de 57 plantes recommandées par les herboristes ,15-166p.
- [9] : Ozenda, P. (1983) Flore du Sahara. En Editions du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Paris, 21-32.
- [10]: Faculty.ksu.edu.sa, Healthyhomegardening.com, 2012.
- [11]: Chopra et al. 1960; Paris & Dilleman, 1960; Quezel & Santa, 1963; Ozenda, 1977; Bézanger-Beauquesne et al.1980).
- [12]: Berrougui H., Cordero C.M., Khalil A., Hmamouchia M., Ettaib A., Marhuenda E., Herrera M.D., 2006. Vasorelaxant effects of Harmine and Harmaline extracted from *Peganum harmala* L. seed's in isolated rat aorta. *Pharmacol. Research*, vol.54: 150–157.

[13] : Asilbekova D (2006). Lipids from the aerial part of *Peganum harmala*. *Chemistry of Natural Compounds*, **42**: 223-225.

[14]: Darabpour E, Bavi AP, Motamedi H, & Seyyed Nejad SM (2011). Antibacterial activity of different parts of *Peganum harmala* l. Growing in iran against multi-drug resistant bacteria. *EXCLI Journal*, **10**: 252-263.

[15] : Abdel Fattah et al., 1995; Astulla et al., 2008; Berrougui et al., 2006; Elbahri et Chemli, 1991; Farouk Et al., 2008; Monsef et al., 2004; Shahverdi et al., 2008

[16] : Tahrouch S, Rapior S, Belahsen Y, Bessiere JM, and Andary C, 1998. Volatile constituents of *Peganumharmala* (Zygophyllaceae). Société Botanique de France, Acta. bot.Gall.,vol.2, n.145 : 121-124.

[17] : Bakiri N., Bezzi M., Khelifi L. et Khelifi-Slaoui M. / Revue Agriculture. Numéro spécial 1 (2016) 38 – 42

[18] : Fathiazed F, Azarmi Y, & Khodaie L (2006). Pharmacological Effects of *Peganum harmala* Seeds Extract on Isolated Rat Uterus. *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2**: 81-86.

[19] : Farouk L, Laroubi A, Ouachrif A, Aboufatima R, Benharref A, & Chait A (2009). Study on Antinociceptive Activity of Different Extracts of *Peganum Harmala* and Possible Mechanism of Action. *Iranian Journal of Pharmacology and Therapeutics*, **8**: 29-35.

[20] : Mohammedi zohra « Etude du pouvoire antimicrobienn et antioxydant des Huiles esntielles et flavonoides de quelques plante de la région de Tlemcen » Magistere en biologie option produits Naturels ,Activés biologique et synthese en 2005/2006.

[21] : Sorkhabi H.A., Seifzadeh D., Hosseini M.G., *Corros. Sci.* 50 (2008) 3363.

[22] : Satapathy A.K., Gunasekaran G., Sahoo S.C., Kumar Amit, Rodrigues P.V., *Corros. Sci.* 51 (2009) 2848.

[23] : Ali BENHADDOU ANDALOUSSI « Étude des propriétés antidiabétiques de *Nigella sativa* : sites d'action cellulaires et moléculaires»Thèse d'obtention du grade de Philosophiae Doctorae (PhD) février, 2009

- [24] : Fabienne Orsi-Llinares « La nigelle, une _épice d'intérêt médicinal »
Pharmaceutical sciences.HAL2006.
- [25]: ZOHARY, M. (1983). *The genus Nigella (Ranunculaceae)-a taxonomic revision*. Springer-Verlag.
- [26] : Benkaci–Ali, F., Baaliouamer, A., Meklati, B.Y., Chemat, F. (2007) Chemical composition of seed essential oils from Algerian *Nigella sativa* extracted by microwave and hydrodistillation. *Flavour & Fragrance Journal*. 22: 148-153.
- [27]: MOUHAMED LABIB S., 2005. Immunomodulatory and therapeutic properties of the *Nigella sativa L.seed*. Department of Surgery, Section of Surgical Oncology, Medical University of South Carolina, p. 1752-1760.
- [28] : ATTA-UR-RAHMAN, M., HASSAN, S., COUDHARY, M., NI, C., & CLARDY, J.(1995). Nigellidine : a new indazole alkaloid from the seeds of *Nigella sativa*. *Tetrahedron letters* (36), pp. 1993-1996.
- [29] : Cihan TOPARSLAN « À propos de *Nigella sativa L* » thèse docteur en Pharmacie
Le 25 septembre 2012.
- [30] : Bruneton J. Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. Ed. mdicales internationales Editions Technique & Documentation, Cachan, [S.I.], 1999, p. 647-673.
- [31] : KHITHER Hanane « Etude des effets des huiles polaires et apolaires des graines de *Nigella sativa L.* sur l'activité de l'élastase: Application à la maladie pulmonaire obstructive chronique et à l'emphysème pulmonaire » thèse de Magister 2010-2011.
- [32] : ATTA-UR-RAHMAN ; SOHAIL M.S. ; SADIQ H. ; CHOUDARY M.I. ; CHAO-ZHOU N. ; CLARDY J. Nigellidine – a new indazole alkaloid from the seeds of *Nigella sativa*.
Tetrahedron Lett. 1995 : 36 1993-
- [33]: Shao Hua, Huang Xiaoli, Zhang Yuanming, Zhang Chi, 2013. Main alkaloids of *Peganum harmala L.* and their different effects on dicots and monocot crops. *Molecules*, vol.18: 2623-2634.

- [34]: Frison G, Favretto D, Zancanaro F, Fazzin G, & Ferrara SD (2008). A case of β -carboline alkaloid intoxication following ingestion of *Peganum harmala* seed extract. *Forensic Science International*, **179**: e37-e43.
- [35]: ATTA-UR-RAHMAN, M., CUN-HENG, H., & CLARDY, J. (1985b). Isolation and structure determination of nigellicine, a novel alkaloid from the seeds of *Nigella sativa*. *Tetrahedron letters* (23), pp. 2759-2762.
- [36]: ATTA-UR-RAHMAN, M., & ZAMAN, K. (1992). Nigellimine : a new isoquinoline alkaloid from *Nigella sativa*. *J Nat Prod* (55), pp. 676-678.
- [37]: ATTA-UR-RAHMAN, M., AHMED, S., CHOUDHARY, M., & HABIB-URRAHMAN. (1985a). Nigellimine-N-oxide-a new isoquinoline alkaloid from the seeds of *Nigella sativa*. *Heterocycles* (23), pp. 953-955.
- [38]: ATTA-UR-RAHMAN, M., HASSAN, S., COUDHARY, M., NI, C., & CLARDY, J. (1995). Nigellidine : a new indazole alkaloid from the seeds of *Nigella sativa*. *Tetrahedron letters* (36), pp. 1993-1996.
- [39]: Deter ladolt, corrosion et chimie de surface des métaux trait des matériaux, France. (1997).
- [40] : Jacques LECONTE-Tuyauteries Protection conte la corrosion – Techniques de l'Ingénieur, traite Génie mécanique –A830.
- [41]: NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4(1965) 79.
- [42]: E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975).
- [43]: E.E.Fouad el-Sherbini, “perchlorate pitting corrosion of tin Na_2CO_3 solution and effect of some inorganic inhibitors” *corros.Sci.*48 (2006) 1093-1105.
- [44]: M.Koudela, J.Sanchez, J.Augustinsk, “On the nature of surface films formed on iron in aggressive and inhibiting polyphosphate solution”. *J.Electrochem.Soc.*129 (1982) 1186-1192.
- [45]: G.H.Nancollas, “Phosphate precipitation in protection reaction mechanism” *corrosion.*39 (1983) 77-82.

- [46]: R.Agrawal, T.K.C.Namboodhiri, "the inhibition of sulphuric acid corrosion of 410 stainless steel by thioureas" *corros.Sci.*30 (1990) 37-52.
- [47]: M.Elazgar, B.Mernari, M.Traisnel, F.Bentiss, M.Lgrenée, "corrosion 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 (2001) 2229-2238.
- [48]: X.L.Cheng, H.Y.Ma, S.H.Chem, R.Yu, X.Chem, Z.M.Yao, "corrosion of stainless steels in acid solutions with organic sulphur-containing compounds" *corros.Sci.*41 (1999) 321-333.
- [49]: M.A.Quraishi, M.A.Wajid khan, M.Ajmal, S.Muralidharan, S.Venkatakrishnaiyer, "influence of molecular structures of substituted benzo-thiazoles on the corrosion inhibition and hydrogen permeation through mild steel in H₂SO₄" *Brit.corros.J.*32 (1997) 72-76.
- [50]: N.Saito, N.Nishihara, K.Aramaki,"the formation of a highly protective and persistent film against iron corrosion in acid solution with triethylstibine" *corros.Sci.*32 (1991) 577-591.
- [51]: M.Bartos, N.Hackerman, "A.study of inhibition action of propargyl alcohol during anodic dissolution of iron in hydrochloric acid". *J.Electrochem.Soc.*139 (1992) 3428-3433.
- [52]: E.Stupnisek-Lisac, M.Metikos-Hokvic, D.Lencic, J.Vorkapic-Furac, K.Berkovic, "structural investigation of N-Arylpyrroles as iron corrosion inhibitors in hydrochloric acid" *corrosion (NACE)* 48 (1992) 924-930.
- [53]: M.Inara, N.Saito, N.Nishihara, K.Aramaki, "A persistent corrosion protective film formed on iron in acid solutions with triethylbismuthine", *corros.Sci.*33 (1992) 389-401.
- [54]: Z.A. Iofa, V. Batrkov, C. Ngokba, "Influence of anion adsorption on the action of inhibitors on the acid corrosion of iron and cobalt", *Electrochim. Acta.*09 (1964) 1645-1653.
- [55]: R. Driver,R. J. Meakins, "Tafel Slopes and Chemical Structure of Inhibitors of the Acid Corrosion of Steel", *J. Brit. Corros.Sci.* 9 (1974) 233-243.
- [56]: N.Hackerman, A.C. Makrides , *J. of Ind. And Eng. Chem.* 46 (1954) 523.

- [57] : E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [58]: Harborne, J.B. (1984): Phytochemical methods: A guide to modern techniques in plants analysis. 2nd Edition, Chapman and Hall, London; PP. 1-10, 100-117.
- [59]: M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti and A. Bouyanzer, Int. J. Electrochem. Sci. 5 (2010) 1060.
- [60] : P. B. Raja, M. G. Sethuraman, Mater corros. 60 (2009) 22.
- [61] : Y. Li, P. Zhao, Q. Liang, B. Hou, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 1245.
- [62] : M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, Corros. Sci. 53 (2011) 687.
- [63] : M. Lebrini, F. Robert, C. Roos, Int. J. Electrochem. Sci. 5 (2010) 1698-1712.
- [64] : Rees S.B et Harborne J.B., "The role of sesquiterpene lactones and phenolics in the chemical defence of the chicory plant. ", Phytochem., N°24., (1985), pp.2225-2231.
- [65] : L. G. D'Alessandro. *Eco-procédés pour la récupération sélective d'antioxydants à partir d'Aronia melanocarpa et ses co-produits*. Thèse de doctorat. Ecole Doctorale Sciences de la matière, du Rayonnement et de l'Environnement. (2013).
- [66] : N. El darra. *Les composés phénoliques des raisins : étude du potentiel qualitatif et des procédés émergents d'extraction*. Thèse doctorat. Université de technologie Compiègne. (2013).
- [67] : Hamid.R.M, Ali.G, Meherdad.I, Mohammad.A, J Pharm pharmaceut Sci (ualberta.ca/csps) 7(1) :65-69,2004.
- [68] : S. Kaiser, S.G. Verza, R.C. Moraes, V. Pittol, E.M.C. Peñaloza, C. Pavei, G.G. Ortega, Extraction optimization of polyphenols, oxindole alkaloids and quinovic acid glycosides from cat's claw bark by Box–Behnken design, Ind. Crops Prod. 48 (2013) 153–161. doi:10.1016/j.indcrop.2013.04.026.
- [69] : Atta-ur -Rahman, Sohail Malik ,et Khurshidz Aman 1992-1996.
- [70] : K.A. Abdel-Sater, Int. J. Physiol. Pathophysiol. Pharmacol., 1 (2) (2009), pp. 143-149.

[71] : Atta-ur –Rahman(1992), Sohail Malik(1995), et Khurshidz Aman (1996).

[72] : M. Lebrini, F. Robert, and C. Roos, “Alkaloids Extract from *Palicourea guianensis* Plant as Corrosion Inhibitor for C38 Steel in 1 M Hydrochloric Acid Medium,” *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 6, No. 3, 2011, pp. 847-859.

[73] : Tourabi M, Nohair K , Nyassi A , Hammouti B, Chetouani A , Bentiss F .*Mor.J. Chem1* (2013) 33.

[74]: E.GUENTHER ; *The essential oils*, Ed. Robert Ktger publishing Co. H.Huntington, New York, 1973.

[75]: E.MeCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H.Leidbeiser editor, Science Press, Princeton, N.J, (1979) 279.

ANNEXE

➤ Préparation des réactifs pour tests Phytochimiques (annexe 01) :

➤ Réactif de Mayer

- **Solution A** : 1.358g de chlorure de mercure $HgCl_2$ sont dissous dans 60 ml d'eau distillée :
- **Solution B** : 5g d'iodure de potassium KI sont dissous dans 10ml d'eau distillée ;
- **Les solutions A et B** sont mélangées extemporanément et le volume final est ajusté à

100ml avec d'eau distillée.









➤ Réactif de Wagner

- 2g de KI et 1,27g de I sont dissous dans 75ml d'eau distillée, puis ajustés à 100ml avec d'eau distillée.

➤ Liqueur de Fehling

- **Solution A** : solution de sulfate de cuivre à 40 g/l ;
- **Solution B** : 200 g de tartrate de potassium-sodium et 150 de NaOH pour 1 litre d'eau distillée.
- Mélanger les deux solutions à volumes égaux (à mélanger juste avant l'emploi).

➤ Rendement des alcaloïdes et des extraits bruts (annexe 02) :

L'extrait (R %)	Extraction assisté par solvant volatile	Extraction assisté par ultrason
l'extrait brut de <i>P.H</i>		
l'extrait des alcaloïdes de <i>P.H</i>		
l'extrait brut de <i>N.S</i>		
l'extrait des alcaloïdes de <i>N.S</i>		

➤ Isotherme d'adsorption (annexe 03) :

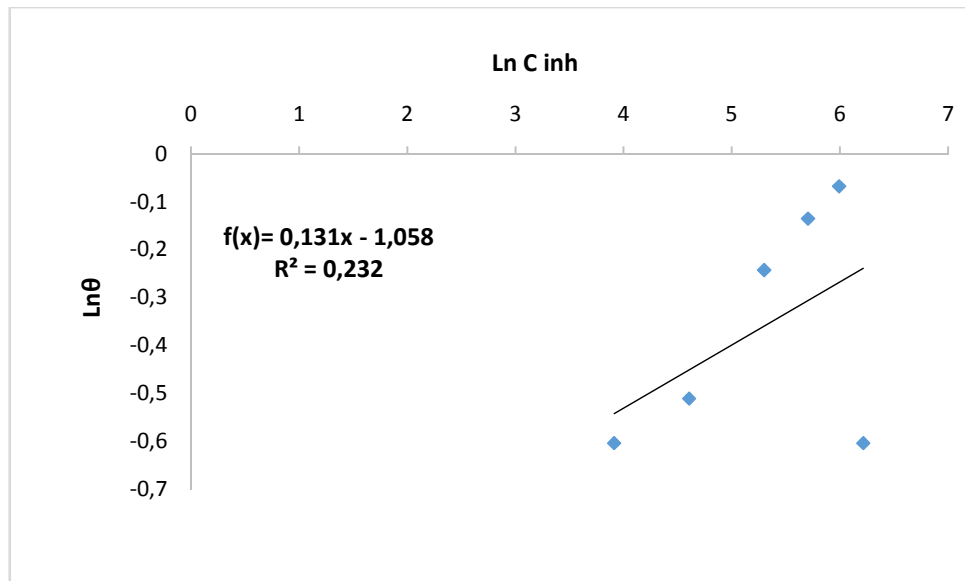


Figure 4.19. Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier dans le milieu HCl 1M, en présence d'extrait de *Peganum harmala L* à 20°C, après 6h d'immersion.

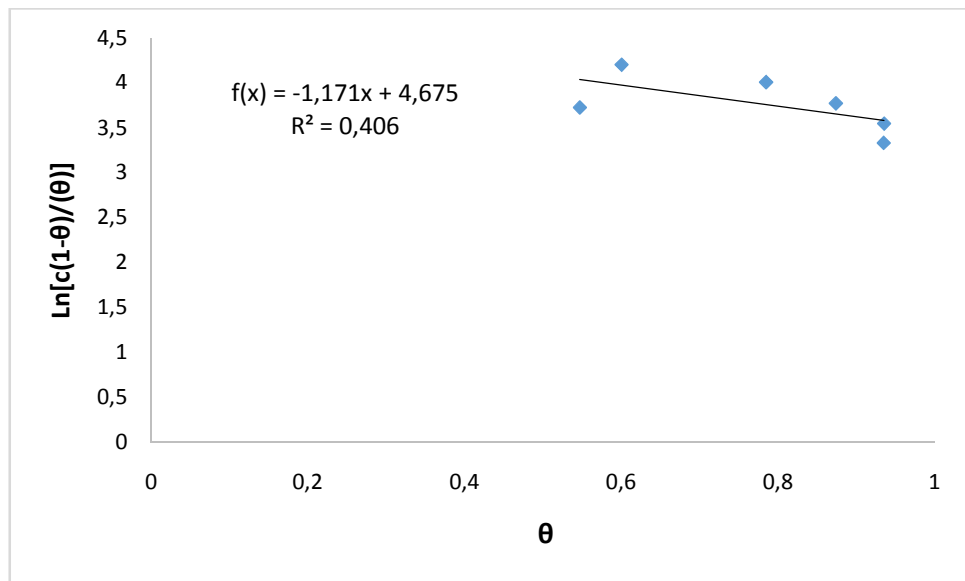


Figure 4.20 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans le milieu HCl 1M, en présence d'extrait de *Peganum harmala L* à 20°C, après 6h d'immersion.

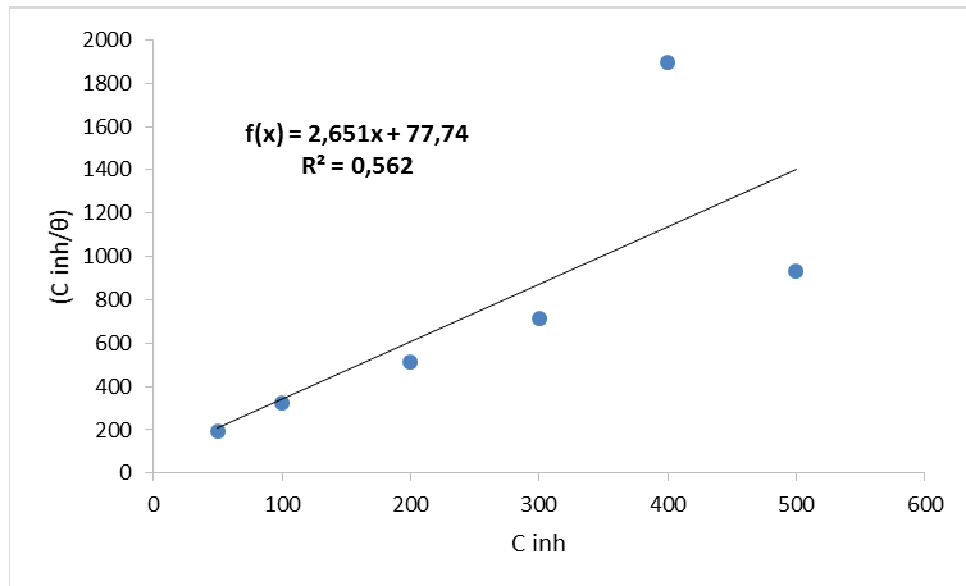


Figure 4.21 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans le milieu HCl 1M, en présence des alcaloïdes de *Peganum harmala L* à 20°C, après 6h d'immersion.

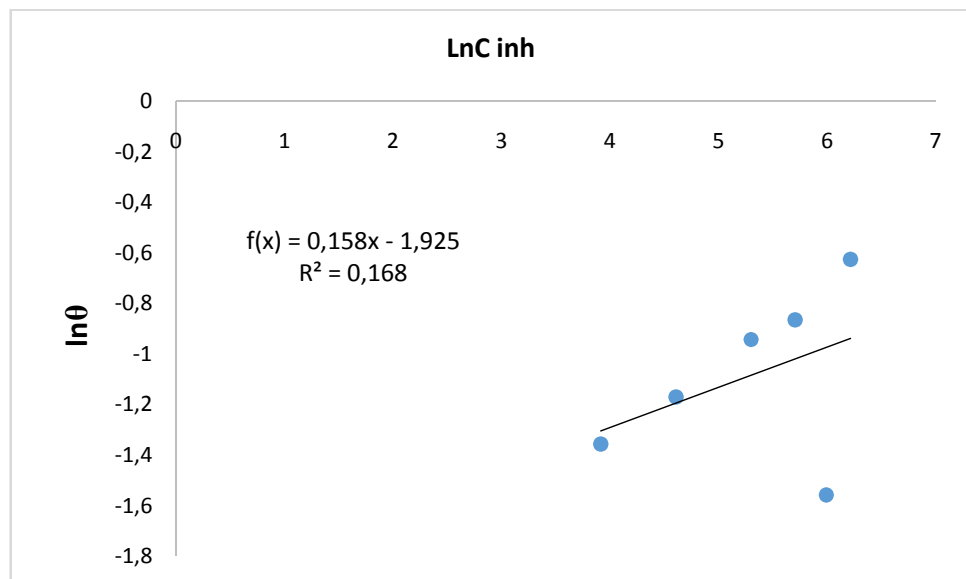


Figure 4.20.1 : Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier dans le milieu HCl 1M, en présence des alcaloïdes de *Peganum harmala L* à 20°C, après 6h d'immersion.

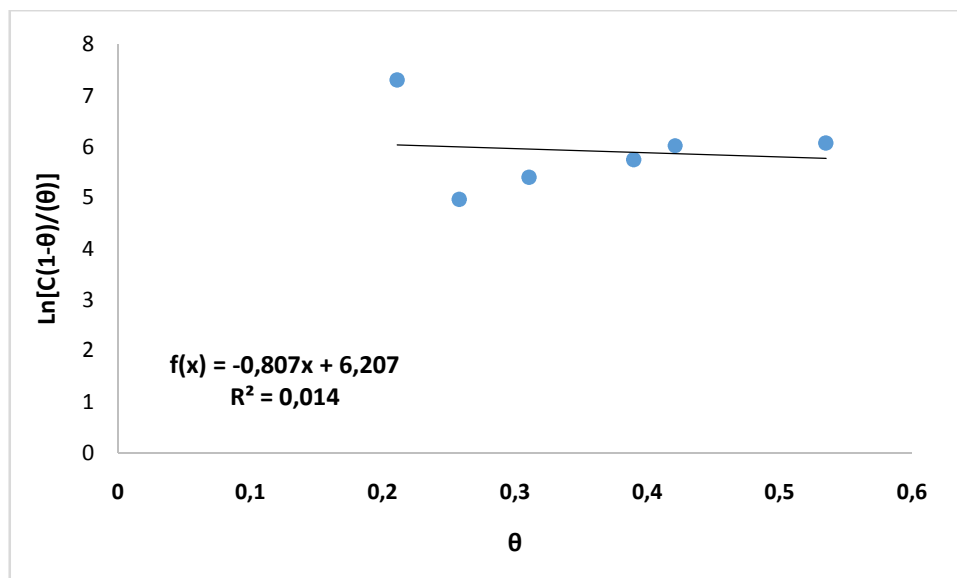


Figure 4.20.3 : Isotherme d'adsorption de frumkin de l'acier dans le milieu HCl 1M, en présence des alcaloïdes de *Peganum harmala L* à 20°C, après 6h d'immersion.

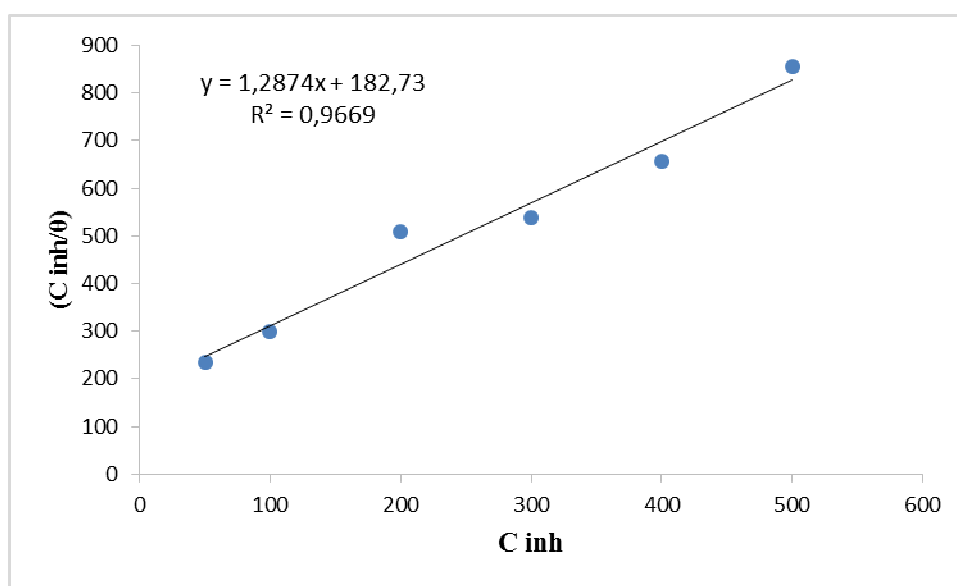


Figure 4.22: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans le milieu HCl 1M, en présence l'extrait de *Nigella sativa L* à 20°C, après 6h d'immersion.

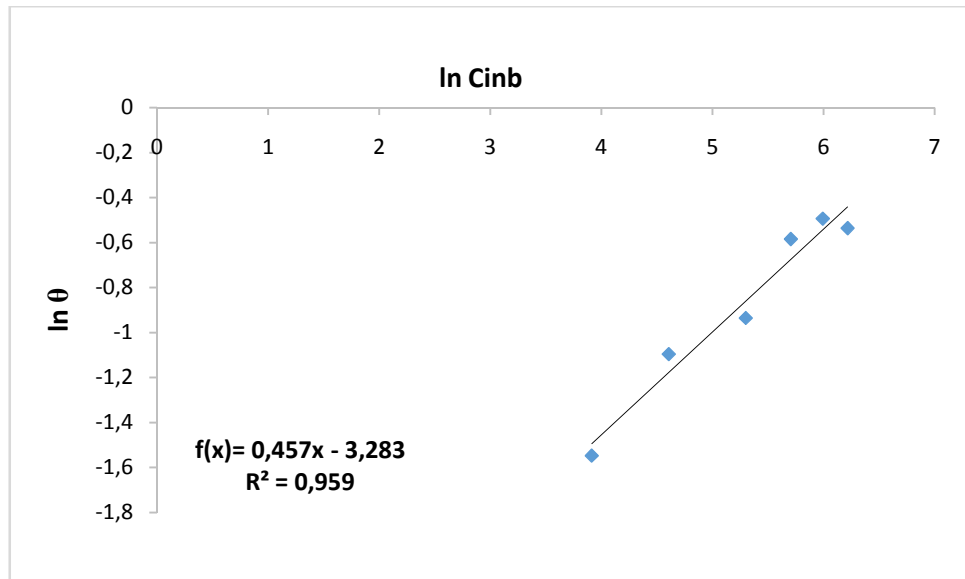


Figure 4.23: Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier dans le milieu HCl 1M, en présence d'extrait de *Nigella sativa L* à 20°C, après 6h d'immersion.

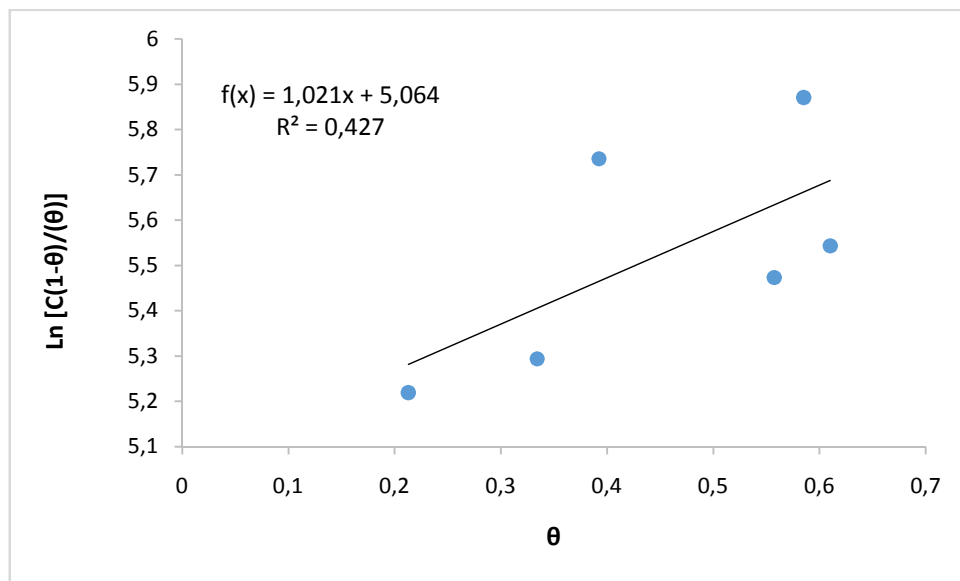


Figure 4.24 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans le milieu HCl 1M, en présence d'extrait de *Nigella sativa L* à 20°C, après 6h d'immersion.

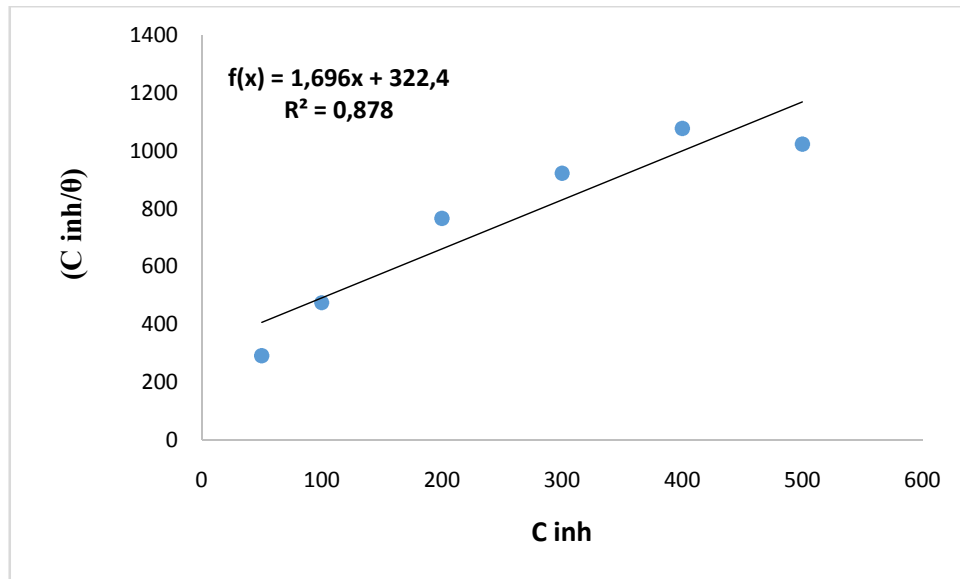


Figure 4.25 : Isotherme d'adsorption de langmuir de l'acier dans le milieu HCl 1M, en présence des alcaloïdes de *Nigella sativa L* à 20°C, après 6h d'immersion.

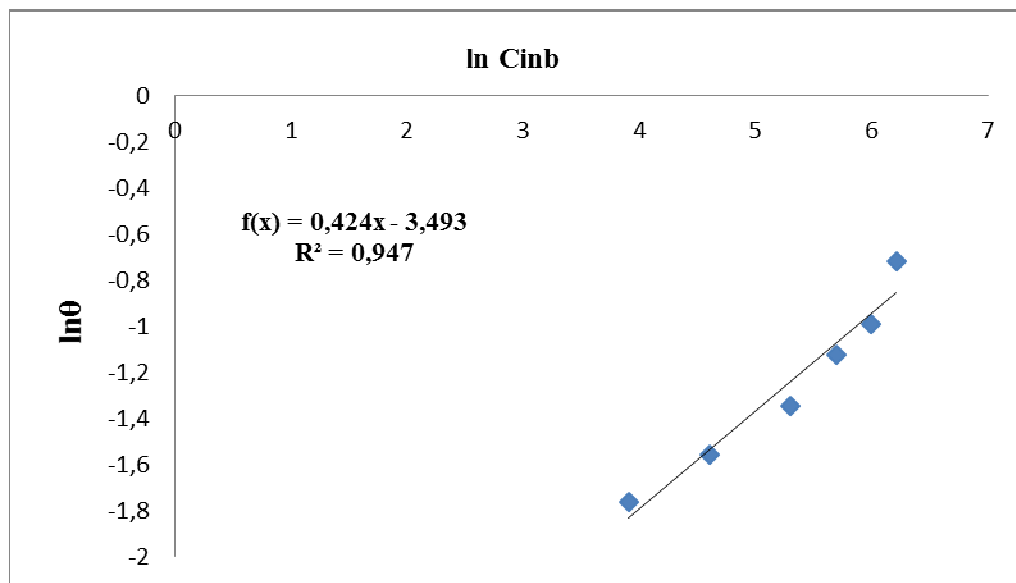


Figure 4.26 : Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier dans le milieu HCl 1M, en présence des alcaloïdes de *Nigella sativa L* à 20°C, après 6h d'immersion.

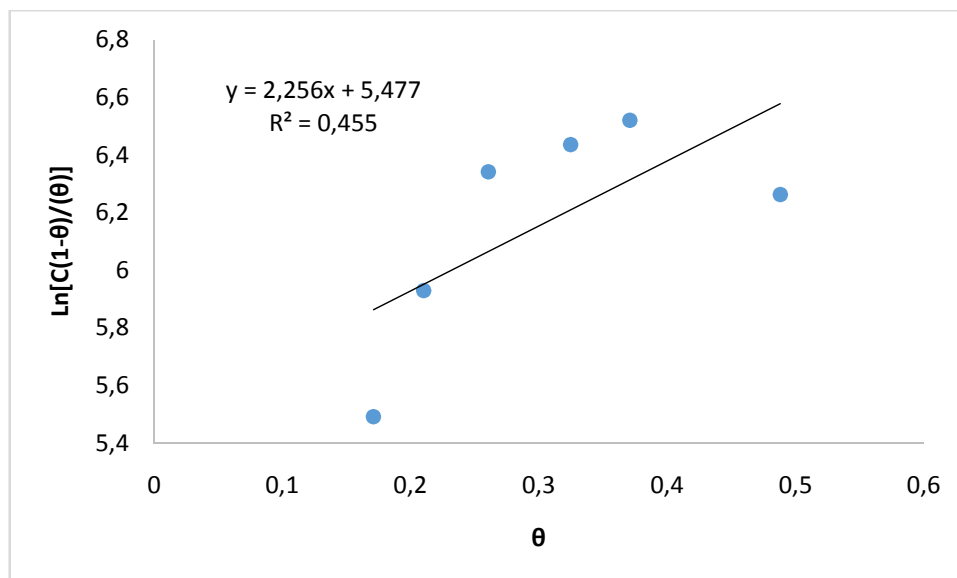


Figure 4.27 : Isotherme d'adsorption de frumkin de l'acier dans le milieu HCl 1M, en présence des alcaloïdes de *Nigella sativa L* à 20°C, après 6h d'immersion.