

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES  
قسم علوم المادة  
Département Des Sciences De La Matière

## ***Mémoire de MASTER***

**Domaine :** Sciences de la matière  
**Filière :** chimie  
**Option :** chimie inorganique

**Par :**

**MORDJANI Manal**

### **THEME**

**Utilisation d'extraits de produits naturels en tant  
qu'agents anti-corrosion écologiques pour la  
fonte en milieu acide**

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

<i>Name</i>	<i>Grade</i>	<i>Institution</i>	<i>Role</i>
<i>Asmaa NOUREDDINE</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Université Amar Telidji Laghouat</i>	<i>Président</i>
<i>Abderrezak BOUCHAREB</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Unité de Recherche sur les Plantes Médicinales</i>	<i>Examineur</i>
<i>Soumaya HACHANI</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Unité de Recherche sur les Plantes Médicinales</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mahmoud FERHAT</i>	<i>Professeur</i>	<i>Université Amar Telidji Laghouat</i>	<i>Co-rapporteur</i>

***Année Universitaire 2024/2025***

## Résumé

Cette étude explore l'utilisation d'extraits naturels écologiques comme inhibiteurs de corrosion pour la fonte dans des environnements acides. Deux inhibiteurs d'origine végétale le romarin (*Rosmarinus officinalis* L.) et les brous de pécan (*Carya illinoensis*) récoltés dans la région de Laghouat (Algérie) ont été évalués. Les composés phénoliques ont été extraits par ultrasons, tandis que l'huile essentielle de romarin a été isolée par hydrodistillation à l'aide d'un appareil de Clevenger. L'huile a été caractérisée par GC-MS, et les teneurs totales en composés phénoliques et flavonoïdes ont été déterminées spectrophotométriquement. L'activité antioxydante a été évaluée *in vitro* par les tests de piégeage du radical DPPH et les tests de pouvoir réducteur (FRAP et CUPRAC). L'activité antimicrobienne a été évaluée sur l'huile essentielle et les fractions acétate d'éthyle des extraits phénoliques.

L'extrait aqueux a montré les plus fortes teneurs en phénols et flavonoïdes, suivi des fractions acétate d'éthyle et hexanique. L'analyse GC-MS a permis d'identifier 45 composés dans l'huile essentielle de romarin, représentant 51,72 % de la composition totale ; les monoterpènes oxygénés dominaient (40 %), suivis des monoterpènes hydrocarbonés (26,66 %). Les principaux constituants étaient l' $\alpha$ -pinène (33,71 %), le camphre (15,18 %), le linalol, le bornéol et le D-limonène. Tous les extraits ont montré une activité biologique notable, en particulier les fractions acétate d'éthyle des deux plantes. En revanche, seule l'huile essentielle de romarin et la fraction hexanique de l'extrait de brou de pécan ont démontré une activité anticorrosive significative. L'huile de romarin a atteint une efficacité maximale de 71,69 % à 0,009 g/L après 24 h, tandis que la fraction hexanique des brous de pécan a atteint 55,15 % à 1,666 g/L après 4 h. Ces résultats soulignent le potentiel des extraits végétaux comme inhibiteurs de corrosion verts et constituent la première étude rapportant l'utilisation des brous de pécan un résidu agro-alimentaire à cette fin.

**Mots-clés :** Inhibition de la corrosion ; Fonte ; Huile essentielle de romarin ; Extrait de brou de pécan ; Inhibiteurs verts ; Composés phénolique

# *Dédicace*

À mon cher, qui vit au fond de mon cœur, mon grand-père que Dieu ait pitié de lui.

À mes sources de nostalgie, ma mère et mon père, sans oublier ma grand-mère.

À mes chers frères et ma sœur, pour vos encouragements qui m'ont été d'un grand soutien. Vous avez su être de précieux conseillers.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont soutenue tout au long de mon parcours, et qui m'ont portée vers le haut pour atteindre mon objectif.

*MANAL*

# Remerciements

Avant toute chose, je rends grâce à ALLAH, Le Tout-Puissant, pour m'avoir accordé la force, la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail et franchir cette étape importante de ma vie.

Mes remerciements vont ensuite au Professeur **Fathi BERRABAH**, Directeur de l'Unité de Recherche sur les Plantes Médicinales, pour m'avoir acceptée au sein de son équipe et pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce parcours.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de mémoire, **Dr. Soumaya HACHANI**, Professeure à l'Université Amar Telidji de Laghouat, pour ses conseils précieux, sa disponibilité constante, sa confiance et sa bienveillance. Son encadrement a été d'un grand soutien tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je remercie également le Professeur **Mahmoud FERHAT**, mon co-encadrant et enseignant tout au long de mes études de licence et de master, pour son accompagnement, sa pédagogie et sa patience. Il a largement contribué à ma formation académique et humaine.

J'exprime aussi ma reconnaissance aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je souhaite adresser des remerciements tout particuliers à **Fatima Elzahra AOUISSI**, **Manel ABDELAZIZ** et **Imen FILLALI**, ingénieures à l'Unité de Recherche sur les Plantes Médicinales, pour leur aide précieuse, leur disponibilité et leur soutien technique tout au long de mes travaux.

Un grand merci également à **Souad Nesrine FERHAT**, doctorante à l'Université Amar Telidji de Laghouat, pour son assistance, ses conseils et son accompagnement bienveillant.

Mes remerciements les plus sincères vont à mes très chers parents, pour leur soutien inconditionnel, leur amour et leurs prières. Je remercie aussi ma sœur, mes frères ainsi que mes amis pour leurs encouragements constants.

Je n'oublie pas de remercier l'ensemble du personnel de l'Unité de Recherche sur les Plantes Médicinales et de l'Université Amar Telidji de Laghouat, ainsi que tous les membres du laboratoire.

Enfin, je remercie du fond du cœur toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à mon parcours et à la réalisation de ce mémoire.

# *Table des matières*

Résumé.....	I
Dédicace .....	II
Remerciements.....	III
Table des Matières .....	VI
Liste des Abréviations.....	IX
Liste des Figures.....	XI
Liste des Tableaux.....	XIV
Introduction Générale.....	1

## PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

### Chapitre I : Généralité Sur la Corrosion des Métaux

I.1. Introduction .....	5
I.2. Définition de la corrosion.....	5
I.3. L'origine de la corrosion.....	5
I.4. L'effet économique de la corrosion.....	6
I.5. Différents types de corrosion.....	6
I.5.1. Corrosion chimique (sèche).....	6
I.5.2. Corrosion électrochimique (humide).....	7
I.5.3. Corrosion bactérienne (bio corrosion) .....	7
I.6. Les formes de la corrosion.....	8
I.7. Facteurs de corrosion.....	8
I.8. Inhibiteur de corrosion.....	9
I.8.1. Définition.....	9
I.8.2. Conditions et domaines d'utilisation.....	9

I.8.3. Classes d'inhibiteurs.....	10
I.8.4. Les méthodes d'évaluation de la corrosion.....	11
I.8.4.1. La gravimétrie.....	11
I.8.4.2. Méthodes électrochimiques.....	11
I.8.4.3. Méthode stationnaire : courbes de polarisation .....	11
I.8.4.4. Méthode transitoire : Impédance électrochimique.....	12
I.9. Généralité sur les fontes.....	13
I.9.1. Définition d'une fonte courante.....	13
I.9.2. Différents types de fonte.....	13

## **Chapitre II : Plante Médicinale pour la Lutte contre la Corrosion**

II.1 Introduction.....	16
II.2. Les métabolites secondaires.....	16
II.2.1. Les Composés phénoliques.....	16
II.2.1.1. Définition.....	16
II.2.1.2. Classification.....	17
II.2.2. Les huiles essentielles .....	17
II.2.2.1. Définition.....	17
II.2.2.2. Localisation d'une huile essentielle dans la matière végétale.....	17
II.2.2.3. Domaine d'application des huiles essentielles.....	18
II.2.3. Les alcaloïdes.....	19
II.2.3.1. Définition.....	19
II.2.3.2. La classification des alcaloïdes.....	19
II.3. Méthodes d'extraction.....	19
II.3.1. Les Composés phénoliques.....	19

II.3.2. Les huiles essentielles.....	21
II.3.2.1. Distillation par entraînement à la vapeur.....	21
II.3.2.2. Hydrodistillation.....	21
II.3.2.3. Extraction par micro-ondes.....	22
II.3.2.4. Extraction par CO <sub>2</sub> supercritique.....	22
II.4. Généralité sur le Romarin.....	23
II.4.1. Définition.....	23
II.4.2. Les caractérisations du romarin.....	24
II.4.3. Principes actifs.....	24
II.4.4. Domaine d'utilisation de la plante.....	24
II.5. Généralité sur le Pecan.....	25
II.5.1. Les caractérisations du pecan.....	25
II.5.2. Composition chimique du « <i>Carya Illinoensis</i> » .....	25
II.5.3. Utilisation de la « <i>Carya Illinoensis</i> » .....	26

## **PARTIE Expérimental**

### **Chapitre III : Matériels et Méthodes**

III. Introduction.....	29
III.1. Matériels.....	29
III.1.1. Matériel végétal.....	29
III.1.2. Réactifs chimiques.....	30
III.1.3. Appareillage.....	31
III.2. Extraction des huiles essentielles .....	32
III.2.1. Extraction de l'huile essentielle de romarin .....	32
III.3. Extraction des composés phénoliques .....	34

III.3.1. Extraction des composés phénoliques des clous de pecan et de romarin .....	34
III.3.1.1. Extraction liquide-liquide.....	35
III.4. L'analyse GC-MS de l'huile essentielle de romarin.....	36
III.5. Dosage des phénols totaux.....	37
III.6. Dosage des flavonoïdes.....	38
III.7. Évaluation de l'activité antioxydante des composées phénoliques et des huiles essentielles.....	39
III.7.1. Test du DPPH.....	39
III.7.2. Test du Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP).....	40
III.7.3. Test Cupric Reducing Antioxidant Capacity (CUPRAC).....	41
III.8. Évaluation de l'activité antibactérienne .....	41
III.9. Étude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion.....	42
III.9.1. Matériau d'étude.....	42
III.9.2. Préparation du matériau.....	42
III.9.3. Techniques d'essais (Étude gravimétrique) .....	43
III.9.3.1. Dispositif expérimental.....	43
III.9.3.2. Expressions de $V_{corr}$ et $E\%$ .....	45

#### **Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV.1. Introduction.....	47
IV.2. Le Rendement.....	47
IV.3. Résultats de L'analyse GC-MS de l'huile essentielle de romarin.....	48
IV.4. Teneurs des poly phénols.....	51
IV.5. Teneurs des flavonoïdes .....	51
IV.6. Activités antioxydantes .....	54
IV.6.1. Évaluation de l'activité antiradicalaire par le test DPPH .....	54

IV.6.2. Test de la réduction du fer « FRAP » (Ferric reducing antioxydant power) .....	56
IV.6.3. Test d'activité antioxydante par la réduction du cuivre (Cuprac) .....	58
IV.7. Évaluation de l'activité antimicrobienne.....	61
IV.8. Étude gravimétrique.....	62
IV.8.1. Huile essentielle romarin.....	63
IV.8.1.1. Optimisation de la concentration .....	63
IV.8.1.2. Optimisation du temps.....	65
IV.8.2. Extrait hexanique de clou pecan.....	66
IV.8.2.1. Optimisation de la concentration .....	66
IV.8.2.2. Optimisation du temps.....	68
IV.8.3. Extrait d'acétate d'éthyle de clou pecan .....	69
Conclusion générale.....	71

## **Les références bibliographiques**

### **Annex**

### **Abstract**

### **ملخص**

## Liste des abréviations

**μ** : Micro

**A<sub>0</sub>** : Absorbance de contrôle

**A<sub>1</sub>** : Absorbance d'extraits

**CE** : Contre électrode

**C<sup>0</sup>** : Degrée Celsius

**CUPRAC** : Cupric ion reducing antioxydant capacity

**D** : Densité

**E%** : Efficacité inhibitrice

**E<sub>corr</sub>** : Le potentiel de corrosion

**ET** : Électrode de travail

**ER** : Électrode de référence

**EC** : Escherichia Coli

**Etc.** : Et cetera

**FRAP** : Ferric Reducing Antioxidant Power

**g** : Gramme

**GC.MS** : Gas Chromatographe-Masse Spectrométrie

**h** : Heure

**HCl** : Acide Hydrochlorique

**HE** : Huile Essentielle

**I<sub>corr</sub>** : Le Taux de corrosion instantané

**IC<sub>50</sub>** : Concentration inhibitrice médiane

**ML** : Micrococcus Luteus

**M** : Masse molaire

**mgEAG/gMS** : Milligramme équivalent gramme d'acide gallique (AG)par gramme de matière sèche

**mgEQ/gMS** : Milligramme équivalent gramme de quercétine (Q)par gramme de matière sèche

**mgER/gMS** : Milligramme équivalent gramme de rutine (R)par gramme de matière sèche

**MS** : Matière sèche

**NACE** : National association of corrosion engineers

**Nc** : Néocuproïne

**P** : Pureté

**R<sub>p</sub>** : La résistance de polarisation

**Rotavap** : Évaporateur rotatif

**R** : Rendement

**S** : Surface

**SIE** : Spectroscopie d'impédance

**SA** : Staphylococcus aureus

**SD** : Standard

**TEAC** : Trolox Équivalent Antioxidant Capacity

**UV** : ultraviolet

**V<sub>corr</sub>** : Vitesse de corrosion

**V<sub>inh</sub>** : Vitesse d'inhibition

## Liste des figures

Figure 1 : Corrosion sèche.....	6
Figure 2 : Corrosion humide.....	7
Figure 3 : Corrosion bactérienne.....	7
Figure 4 : Les formes de Corrosion.....	8
Figure 5 : Image qui présente les classifications des inhibiteurs.....	10
Figure 6 : Détermination des paramètres EC à partir des droites de Tafel.....	12
Figure 7 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique.....	12
Figure 8 : Diagrammes des méthodes d'extraction courantes.....	20
Figure 9 : Schéma du montage de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau ...	21
Figure 10 : Schéma du montage de l'extraction par hydrodistillation .....	22
Figure 11 : Schéma du montage de l'extraction par micro-onde.....	22
Figure 12 : Schéma du montage de l'extraction par CO2 supercritique.....	23
Figure 13 : Rosmarinus officinalis L.....	24
Figure 14 : image de plante de pecan (carya illinoensis) .....	25
Figure 15 : Préparation du romarin (a) Romarin sec, (b) Romarin broyé.....	32
Figure 16 : Une installation d'hydrodistillation (essencier de type Clevenger) .....	33
Figure 17 : Huile essentielle de romarin.....	33
Figure 18 : Préparation du clou de pecan (a) clou pecan sec, (b) clou pecan broyé...	34
Figure 19 : Extraction par l'ultrason.....	34
Figure 20 : Filtration a l'aide d'un papier filtre .....	34
Figure 21 : Extraction liquide-liquide .....	35
Figure 22 : Les extraits récupérés.....	35

Figure 23 : Évaporateur rotatif (rotavap).....	36
Figure 24 : GC-MS 2020 (Shimadzu) .....	37
Figure 25 : Structure de l'acide gallique.....	38
Figure 26 : Structure du Quercétine.....	39
Figure 27 : Structure du rutin.....	39
Figure 28 : Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH.....	39
Figure 29 : Boite de pétriensemencée de bactéries.....	41
Figure 30 : L'échantillon de fonte.....	42
Figure 31 : L'appareil de polissage (polisseuse).....	43
Figure 32 : Dispositif pour l'étude gravimétrique.....	44
Figure 33 : Schéma du dispositif expérimental.....	44
Figure 34 : Dispositif expérimental.....	45
Figure 35 : la masse résidu hexanique et la masse résidu d'acétate.....	47
Figure 36 : La courbe d'étalonnage de l'acide gallique.....	51
Figure 37 : Courbe d'étalonnage de la rutin de la Quercétine.....	51
Figure 38 : Pourcentage d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations.....	54
Figure 39 : Pourcentage d'inhibition du FRAP en fonction des concentrations.....	57
Figure 40 : Pourcentage d'inhibition du CUPRAC en fonction des concentrations...	59
Figure 41 : Schéma montrant l'essai de corrosion.....	63
Figure 42 : L'évolution de la $V_{corr}$ (A) et d'efficacité ( $\mu$ ) (B) en fonction de la concentration de l'extrait d'huile de romarin.....	64
Figure 43 : L'évolution de la $V_{corr}$ (A) et d'efficacité ( $\mu$ ) (B) en fonction du temps de l'extrait d'huile de romarin.....	65
Figure 44 : L'évolution de la $V_{corr}$ et ( $\mu$ ) en fonction du temps de clou de pecan.....	67

Figure 45 : L'évolution de la  $V_{corr}$  ( $\mu$ ) en fonction de la concentration de de clou de pecan.....68

Figure 46 : dispositif expérimental de précipitation.....69

## **Annex**

Figure I : L'évaluation de vitesse (avec et sans inhibiteur) dans différentes concentrations (extrait hexanique de l'écale de pecan).

Figure II : L'évaluation d'efficacité d'inhibiteur (extrait hexanique de l'écale de pecan).

Figure III : L'évaluation de vitesse avec et sans inhibiteur dans différentes temps (huile essentielle de romarin).

Figure IV : L'évaluation d'efficacité d'inhibiteur (huile essentielle de romarin).

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Les principaux facteurs de corrosion .....	8
Tableau 2 : Différents types de fonte.....	14
Tableau 3 : Les appareilles .....	31
Tableau 4 : Les éléments de la fonte.....	42
Tableau 5 : Rendement d'extraction d'huile essentielle.....	48
Tableau 6 : Rendement d'extraction, caractéristiques des résidus.....	48
Tableau 7 : Composition chimique d'huile essentielle de romarin.....	50
Tableau 8 : Les concentrations des polyphénols et des flavonoïdes totaux.....	52
Tableau 9 : Capacité antioxydante des extraits mesurés par le test DPPH.....	55
Tableau 10 : Capacité antioxydante des extraits mesurés par le test FRAP.....	57
Tableau 11 : Capacité antioxydante des extraits mesurés par le test CUPRAC.....	59
Tableau 12 : Résultats des extraits contre les bactéries.....	61
Tableau 13 : L'évolution de la $V_{corr}$ et d'efficacité ( $\mu$ ) en fonction de la concentration.....	64
Tableau 14 : L'évolution de la $V_{corr}$ et d'efficacité ( $\mu$ ) en fonction de temps.....	65
Tableau 15 : L'évolution de la $V_{corr}$ et d'efficacité ( $\mu$ ) en fonction de temps.....	67
Tableau 16 : L'évolution de la $V_{corr}$ et d'efficacité ( $\mu$ ) en fonction des concentrations.....	68

# **Introduction**

## **Générale**

Les métaux sont largement utilisés dans les activités humaines en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques et électriques. Afin de préserver l'état souhaité de ces métaux, leur maintenance préventive est une priorité. La corrosion est probablement le phénomène indésirable le plus courant qui conduit les métaux à s'affaiblir, il affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [1], par exemple dans le cas des procédés industriels les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs. Ces acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, détartrage acide, et aussi dans les procédés pétrochimiques, L'acide chlorhydrique est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques. Il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu, comme l'utilisation d'une barrière de protection, la galvanisation, la protection cathodique, utilisation des solutions antirouille ou des inhibiteurs de corrosion [2].

L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement. Un inhibiteur peut fonctionner par adsorption sur la surface métallique entraînant ainsi la réduction de la vitesse corrosion [3].

La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps. Par conséquent, en raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Ils sont utilisés pour la protection de métaux dans l'environnement acide, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement [4].

L'objectif de ce travail est d'étudier les extraits de quelques plantes romarin et les clous de pécan comme des inhibiteurs de corrosion métallique de la fonte en milieu acide (HCl 0,5 M) à température ambiante.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est subdivisé en deux parties (partie bibliographique et partie expérimentale) chaque partie contient deux chapitres et finalement une conclusion :

- Le premier chapitre est consacré à une présentation générale de la corrosion des métaux et les inhibiteurs de corrosion, et les méthodes utilisées pour l'évaluation de la corrosion.
- Le second chapitre est consacré à une généralité sur les plantes (romarin et pécan) avec les méthodes d'extraction générales.
- Le troisième chapitre traite les tests phytochimiques appliqués aux deux plantes, et des techniques expérimentales (technique de la perte de masse), ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce mémoire.
- Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le quatrième chapitre.

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

**Partie**

**Bibliographique**

# Chapitre I : Généralité Sur la Corrosion des Métaux



### I.1 Introduction :

L'impact majeur de la corrosion dans la vie courante (domestique ou industrielle) est indéniable. Effectivement, ce phénomène concerne presque toutes les œuvres de l'ingénieur, des plus importantes aux plus insignifiantes : production d'énergie, construction, transport, domaine médical, électronique, ...etc. [5]. La corrosion constitue un enjeu majeur à l'échelle mondiale, affectant tous les domaines, notamment l'industrie pétrolière. Dans ce chapitre, nous aborderons certaines des notions clés liées à la corrosion, ses différentes sortes et ses diverses manifestations, ainsi que les éléments qui contribuent à ces problèmes. Nous étudierons également les différentes solutions envisagées pour lutter contre ce phénomène, notamment l'utilisation d'inhibiteurs écologiques et d'autres méthodes de prévention [6].

### I.2. Définition de la corrosion :

En règle générale, la corrosion d'un métal résulte de l'interaction entre ce métal et son milieu environnant. Cette interaction entraîne un changement quantifiable du matériau et de ses caractéristiques, ainsi qu'une détérioration d'une propriété fonctionnelle du métal (propriété mécanique, esthétique, électrique, ...etc) [5].

Une autre perspective définit ce phénomène comme le processus de retour des métaux et alliages à leur forme naturelle sous forme de minerais. Quoi qu'il en soit de la définition choisie, la corrosion est un processus de dégradation.

La corrosion est qualifiée de sèche lorsqu'elle survient dans des environnements gazeux et humide, et d'humide lorsqu'elle se produit dans des électrolytes liquides [7].

### I.3. L'origine de la corrosion :

Les origines de la corrosion sont diverses et compliquées, découlant d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son milieu ambiant.

Voici les divers facteurs qui contribuent à la corrosion d'un matériau :

- La composition chimique et la microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.
- Conditions physiques (température, convection, irradiation, ...etc).
- Impacts mécaniques (tensions, collisions, frottements, ...etc) [6].

### I.4. L'effet économique de la corrosion :

Voici un résumé des conséquences directes et indirectes de la corrosion :

- Coût des composants à changer, des réparations nécessaires.
- Coût de la maintenance et de l'inspection (peinture, protection cathodique).
- Dépense liée à l'emploi de matières plus raffinées.
- Élévation des indices de sûreté.
- Pollution du produit par les agents corrosifs.
- Cessation de la production [8].

### I.5. Différents types de corrosion :

En fonction des caractéristiques de l'environnement et du comportement du métal, on peut identifier le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

- Corrosion chimique.
- Corrosion électrochimique.
- Bio corrosion (corrosion bactérienne) [9].

#### I.5.1. Corrosion chimique (sèche) :

Le phénomène de corrosion sèche, également connu sous le nom de corrosion à chaud, est une réaction chimique directe entre un métal et un gaz oxydant (tel que l'oxygène, le dioxyde de soufre ou le chlore), qui se produit en l'absence d'humidité. Elle se produit couramment à des températures élevées et conduit à la création de strates d'oxydes ou de sulfures sur la surface du métal [9].



**Figure 1** : Image qui présente la Corrosion sèche [9].

### I.5.2. Corrosion électrochimique (humide) :

La corrosion humide est une forme de corrosion électrochimique qui se manifeste en présence d'un électrolyte liquide, généralement de l'eau chargée d'ions. Elle entraîne des réactions d'oxydoréduction entre le métal, l'oxygène dissous et les ions existants, conduisant à la dégradation du matériau [10].



Figure 2 : Image qui présente la Corrosion humide [10].

### I.5.3. Corrosion bactérienne (bio corrosion) :

La corrosion bactérienne est une forme de corrosion provoquée ou accélérée par l'intervention de micro-organismes (comme les bactéries sulfato-réductrices et ferreuses, entre autres). Ces micro-organismes altèrent localement les paramètres chimiques (pH, concentration ionique, etc.), générant des milieux spécifiques à la corrosion, en particulier dans les tuyauteries, les réservoirs ou le sol [11].



Figure 3 : Image qui présente la Corrosion bactérienne [11].

### I.6. Les formes de la corrosion :

Le processus de la corrosion des métaux prend quelques nombreux de formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée [12].

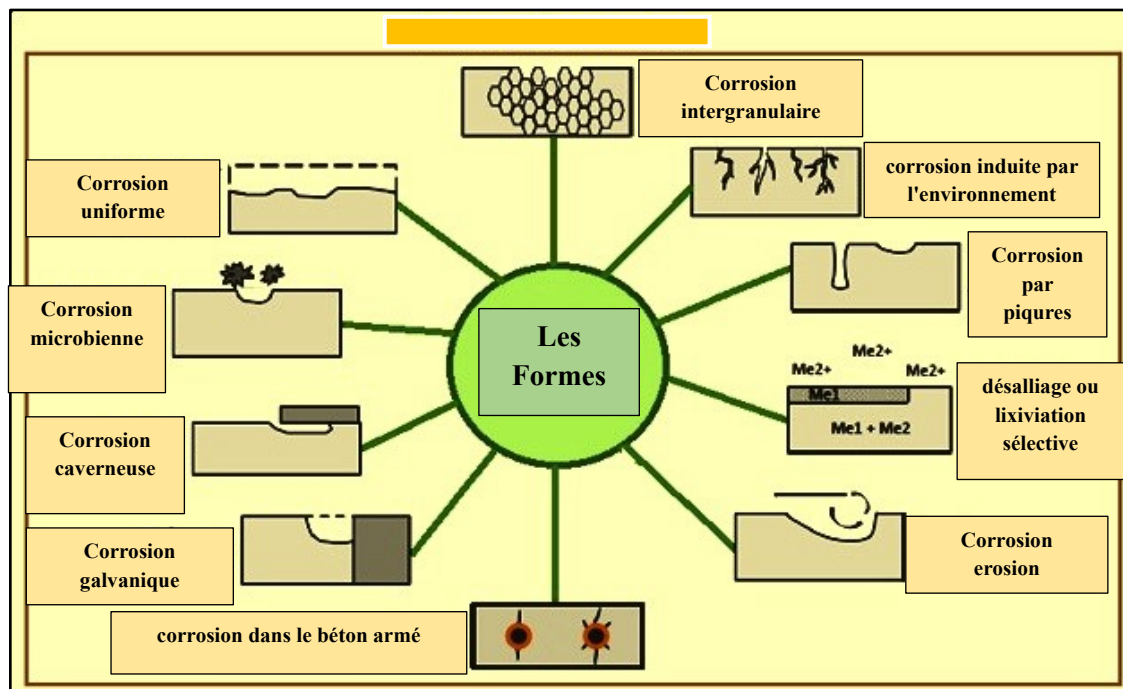


Figure 4 : Image qui présente les formes de Corrosion [12].

### I.7. Facteurs de corrosion :

Certains facteurs dus à la corrosion des métaux, ils peuvent être classés en quatre groupes principaux [6].

Tableau 1 : Les principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentration du réactif</li> <li>• Teneur en oxygène</li> <li>• pH du milieu</li> <li>• Température</li> <li>• Pression</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Composition de l'alliage</li> <li>• Procédés d'élaboration</li> <li>• Impuretés</li> <li>• Traitement thermique</li> <li>• Traitement mécanique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• État de surface</li> <li>• Forme des pièces</li> <li>• Emploi d'inhibiteur</li> <li>• Procédés d'assemblage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vieillessement</li> <li>• Tensions mécaniques</li> <li>• Modification des revêtements protecteurs</li> </ul>

### **I.8. Inhibiteur de corrosion :**

#### **I.8.1. Définition :**

Il n'existe pas de définition unique pour un inhibiteur de corrosion, cependant, la définition adoptée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une substance qui réduit la corrosion lorsqu'elle est introduite dans un environnement à faible concentration, les inhibiteurs peuvent être classés en deux catégories organique et inorganique [13]. L'inhibition ralentit les réactions d'électrodes telles que le transfert de charges ou le transport de masse, en particulier le processus de corrosion. Elle implique l'utilisation de substances chimiques appelées inhibiteurs de corrosion qui lorsqu'ajoutées en petite quantité à l'environnement corrosif, diminuent la vitesse de corrosion du métal par leur action sur le milieu ou sur la surface métallique. En général un inhibiteur doit :

- Diminuer la vitesse de corrosion d'un métal, sans altérer ses propriétés physico-chimiques, notamment sa résistance mécanique.
- Demeurer stable en présence d'autres composants de l'environnement, notamment face aux oxydants.
- Rester stable à des températures d'utilisation.
- Être efficace à des concentrations faibles.
- Être conforme aux normes de non-toxicité.
- Avoir un faible coût [14].

#### **I.8.2. Conditions et domaines d'utilisation :**

Ils se spécialisent traditionnellement dans les domaines suivants :

- Le traitement des eaux (eaux pour la consommation, eaux de chaudières, eaux de procédés industriels).
- L'industrie pétrolière (forage, extraction, raffinage, stockage et transport).
- Le secteur des peintures pour métaux.

La protection temporaire des métaux pendant une phase où la pièce ou l'équipement est particulièrement vulnérable à la corrosion (décapage acide, nettoyage, stockage, ...) ou encore lorsqu'ils sont exposés à des processus de fabrication très rigoureux tels que le perçage, le taraudage, le forage, le filetage, ...etc [15].

### I.8.3. Classes d'inhibiteurs :

Il y a différentes façons de classer les inhibiteurs, chacune présentant des distinctions qui la différencient des autres. La conception des produits (organiques ou minéraux) et le processus d'action électrochimique.

les processus d'interface (adsorption à la surface du métal et/ou création d'un film de protection), les types (anodiques ou mixtes) ou encore leur champ d'utilisation [15].

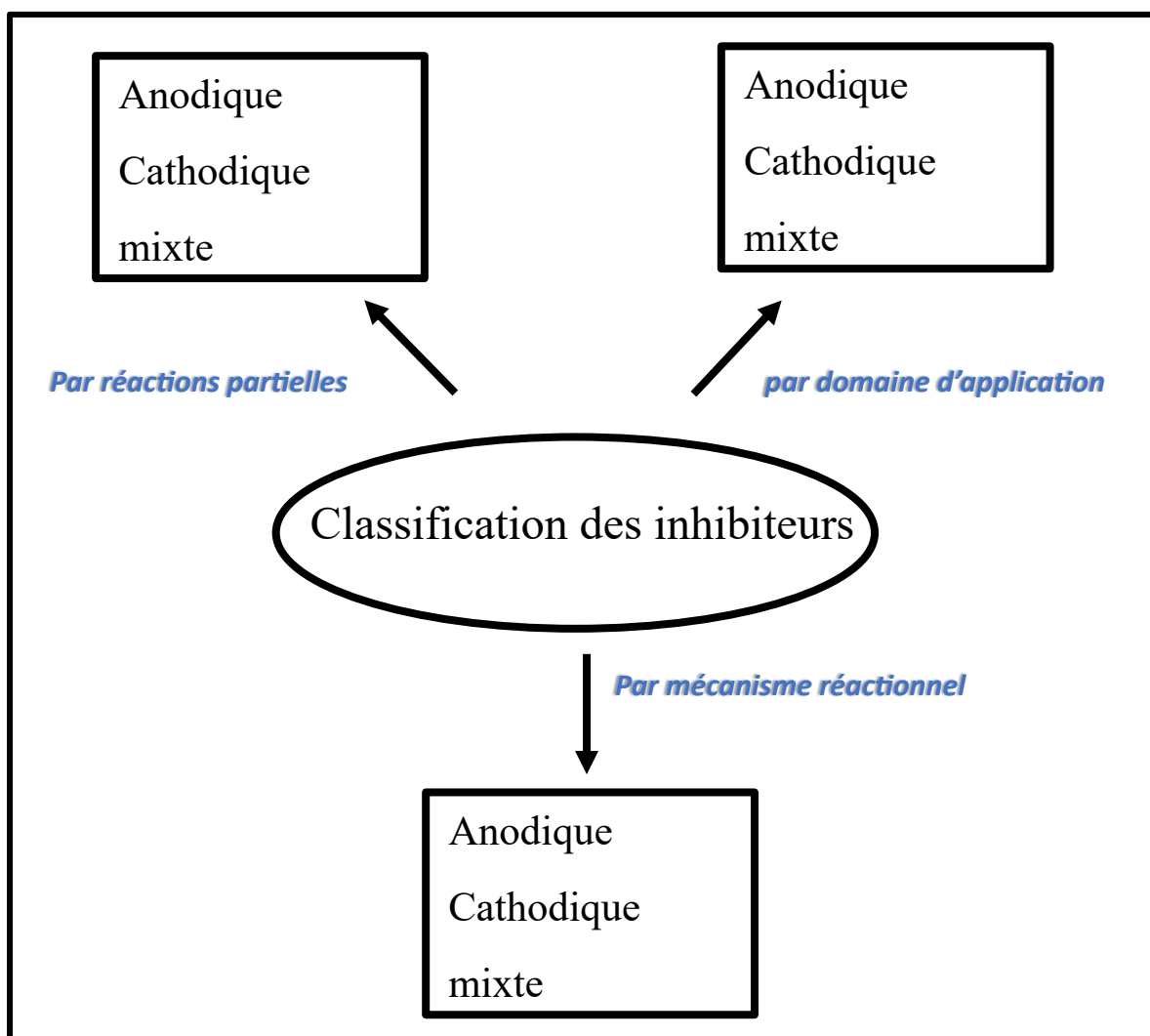


Figure 5 : Image qui présente les classifications des inhibiteurs.

#### **I.8.4. Les méthodes d'évaluation de la corrosion :**

##### **I.8.4.1. La gravimétrie :**

L'étude de la corrosion des métaux au contact de solutions électrolytiques utilise des mesures gravimétriques basées sur des tests de perte de masse. Cette méthode est une première dans l'analyse de l'inhibition de la corrosion des métaux. Elle évalue la diminution de masse d'un échantillon par rapport à une surface lors d'une exposition stable à une solution corrosive. [16]

##### **I.8.4.2. Méthodes électrochimiques :**

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires.
- Méthodes transitoires. [17]

##### **I.8.4.3. Méthode stationnaire : courbes de polarisation :**

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une propriété essentielle de la dynamique électrochimique, mais ne reflète que l'étape la plus lente du processus intégral à l'interface électrochimique.

Pour établir une courbe de polarisation potentiostatique, on utilise un potentiostat pour appliquer différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On détermine le courant stable qui se forme au bout d'un certain délai dans le circuit électrique entre cette électrode active et une électrode opposée.

Cette technique permet d'établir avec précision les paramètres électrochimiques d'un métal en interaction avec un électrolyte, à savoir : le taux de corrosion instantané ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ) et les courants limites de diffusion [17].

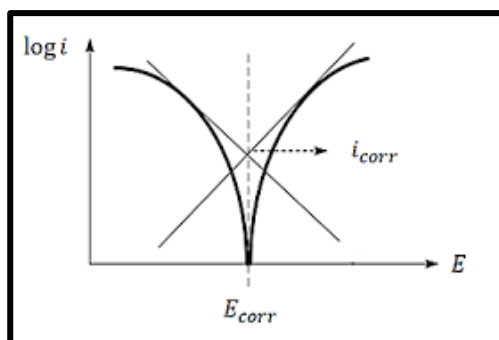


Figure 6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes Figure 5 est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du Temps et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.

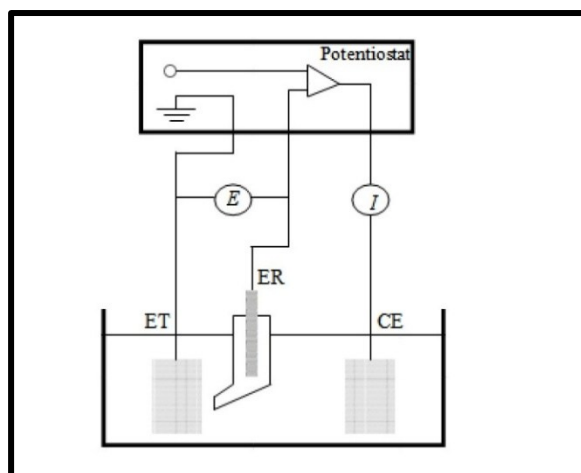


Figure 7 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode.

#### I.8.4.4. Méthode transitoire : Impédance électrochimique :

On peut diviser les méthodes non stationnaires en deux types : les techniques à grande amplitude (comme la voltamétrie cyclique) et celles à faible amplitude (tel que l'impédancemétrie électrochimique). Des études précédentes ont démontré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) a la capacité de détecter les phases élémentaires impliquées dans le processus global se produisant à l'interface métal/solution, sous la forme de différentes constantes temporelles. Aujourd'hui, on utilise la S.I.E. dans les secteurs suivants :

- L'électrochimie photoélectrique.
- L'interface entre le semi-conducteur et l'électrolyte.
- L'électrochimie organique et l'examen des phénomènes d'adsorption.
- La bioélectrochimie.
- La corrosion et ses mécanismes d'inhibition [17].

### **I.9. Généralité sur les fontes :**

#### **I.9.1. Définition d'une fonte courante :**

La fonte actuelle est un alliage composé principalement de fer et de carbone, avec une teneur en carbone qui fluctue entre 2,14 et 6,67%, une proportion de silicium qui varie entre 0,5 et 3,5%, une quantité de manganèse qui ne dépasse pas 1,2%, un taux de phosphore qui n'excède pas 1,2% et un contenu en soufre qui reste inférieur à 0,1%. La fonte se distingue par la présence de l'eutectique. Quand on ajoute délibérément un ou plusieurs composants, on parle alors de fonte dite alliée ou spéciale. On peut mentionner comme composants d'alliage : Cr, Mo, Ti, Al, Cu, et lorsque la concentration en Si dépasse 3,5 et en Mn 1,5.

Dans les fontes, une fraction du carbone se solidifie et se dépose sous forme de graphite ou de carbure (cémentite) en raison de divers facteurs qui définissent sa structure finale [18].

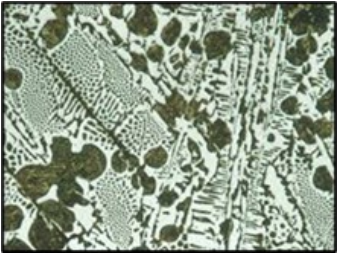
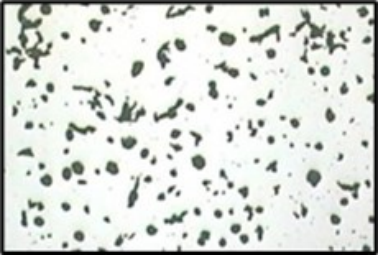


#### **I.8.2. Différents types de fonte :**

Les fontes moulées peuvent être divisées en deux types : les fontes non alliées et les fontes alliées, aussi appelées fontes spéciales.

Les fontes non alliées se distinguent en fonction de la condition du carbone. Dans de nombreux scénarios, celui-ci peut se présenter sous forme libre, appelée graphite, ou, pour les fontes blanches, être associé au fer sous la forme de cémentite [19].

La classification des fontes non alliées est possible grâce à la distribution et à la structure du graphite, ou même son absence voire le Tableau suivante :

Tableau 2 : Différents types de fonte

Nom de la fonte	Photo
<b>Fontes blanches</b>	
<b>Fonte vermiculaire</b>	
<b>Fonte grise à graphite lamellaire</b>	
<b>Fontes malléables</b>	

**Chapitre II :**  
**Plante Médicinale**  
**pour la Lutte contre**  
**la Corrosion**



### II.1. Introduction :

Face aux effets néfastes de la corrosion sur les matériaux métalliques, l'utilisation de substances d'origine naturelle suscite un intérêt croissant. Parmi ces solutions, les extraits de plantes se distinguent par leur efficacité et leur caractère respectueux de l'environnement. Cette action inhibitrice est généralement attribuée à la présence de métabolites secondaires tels que les phénols, les flavonoïdes, les tanins et les alcaloïdes. Ces composés, produits naturellement par les plantes, possèdent des propriétés chimiques qui leur permettent de se fixer à la surface métallique, formant ainsi une barrière protectrice contre les attaques corrosives.

C'est dans cette optique que ce chapitre s'intéresse à l'étude de l'effet des extraits de plantes comme agents inhibiteurs de corrosion [20].

### II.2. Les métabolites secondaires :

Un métabolite secondaire est une molécule qui, par exclusion n'appartient pas au métabolisme primaire. Ce sont plus spécifiques aux plantes, bactéries et champignons, mais aussi chez certains animaux.

On les retrouve dans des compartiments particuliers et à des moments précis de la vie d'une plante.

On peut identifier trois types de métabolites secondaires :

- Les composés phénoliques ou les polyphénols.
- Les alcaloïdes ou les composés azotés.
- Les composés terpéniques ou les terpènes comme l'huile essentielle [21].

#### II.2.1. Les Composés phénoliques :

##### II.2.1.1. Définition :

Les composés phénoliques sont des composés phytochimiques bien connus, présents dans toutes les plantes. Ils sont composés de phénols simples, d'acides benzoïque et cinnamique, de coumarines, de tanins, de lignines, de lignanes et de flavonoïdes. Des progrès substantiels ont été réalisés dans la recherche sur l'extraction, l'identification et la quantification des composés phénoliques en tant que molécules

médicinales et/ou alimentaires au cours des 25 dernières années. L'extraction par solvant organique est la principale méthode utilisée pour extraire les composés phénoliques. Des procédés chimiques permettent de détecter la présence de composés phénoliques totaux, tandis que des techniques spectrophotométriques et chromatographiques permettent d'identifier et de quantifier chaque composé phénolique [22].

### II.2.1.2. Classification :

Ils sont généralement classés selon leur structure en plusieurs familles :

- **Phénols simples** : comme le **phénol** lui-même ou le **catéchol**.
- **Flavonoïdes** : présents dans de nombreux fruits, légumes et plantes.
- **Acides phénoliques** : comme l'acide caféique ou l'acide gallique.
- **Tannins** : polyphénols présents dans le thé, le vin ...etc.
- **Lignines** : composants des parois cellulaires des plantes [23].

### II.2.2. Les huiles essentielles :

#### II.2.2.1. Définition :

Les huiles essentielles sont des composés volatils, parfumés et huileux produits par les plantes aromatiques. Elles sont obtenues grâce à différentes méthodes, comme l'extraction par vapeur d'eau ou hydro-distillation, ou encore par pression ou incision des végétaux qui les renferment. Elles se développent dans une vaste gamme de plantes comme produits dérivés du métabolisme secondaire. On les retrouve fréquemment dans le secteur des cosmétiques, des produits pharmaceutiques et de l'agro-alimentaire. Des glandes minuscules situées dans diverses parties de la plante aromatique contiennent des huiles essentielles : les feuilles, les fleurs, les fruits, les graines, l'écorce et même pour certaines plantes les racines [24].

#### II.2.2.2. Localisation d'une huile essentielle dans la matière végétale :

Les huiles essentielles se trouvent dans des glandes minuscules situées dans les différentes parties de la plante aromatique :

- Dans les feuilles comme le basilic.
- Dans les fleurs comme la rose.
- Dans les fruits comme le citron.

- Dans les graines comme la coriandre.
- Dans l'écorce comme la cannelle.
- Dans les racines pour certaines plantes.

Les huiles essentielles sont souvent localisées sur ou à proximité de la surface de la plante. Si l'on écrase la feuille (ou partie concernée) d'une plante aromatique, des petites poches vont se briser laissant s'échapper la substance aromatique. C'est pour cette raison que la récolte se fait au meilleur moment en fonction des substances que l'on veut extraire et des conditions extérieures (climat, période de l'année ...), car la plante ne développe pas les mêmes composants selon la période de l'année [25].

### II.2.2.3. Domaine d'application des huiles essentielles :

Ces produits naturels présentent un grand intérêt comme matière première destinée à Différents secteurs d'activité tels que :

#### En pharmacie :

- L'aromatisation des médicaments destinés à la voie orale.
- Pour leurs actions physiologiques (Menthes, Verveine, Camomille).

#### Parfumerie et cosmétologie :

De nombreux parfums sont toujours d'origine naturelle et certaines HE constituent des bases des parfums.

Exemples : Rose, Jasmine, Vétiver, Ylang-ylang, etc.... [26]

#### Dans l'industrie alimentaire :

Les HE (huile de citron, de menthe, de girofle) sont très utilisés dans l'aromatisation des aliments (jus de fruits, pâtisserie).

Quel que soit le secteur d'activité, l'analyse des HE reste une étape importante qui, malgré les progrès constants des différentes techniques de séparation et d'identification, demeure toujours une opération délicate nécessitant la mise en œuvre simultanée ou successive de diverses techniques [27].

### II.2.3. Les alcaloïdes :

#### II.2.3.1. Définition :

Les alcaloïdes sont des substances naturelles et organiques provenant essentiellement des plantes et qui contiennent au moins un atome d'azote dans leur structure chimique, avec un degré variable de caractère basique

Les alcaloïdes peuvent se trouver dans toutes les parties de la plante, mais selon l'espèce de la plante, ils s'accumulent uniquement dans les écorces, dans les racines, dans les feuilles ou dans les fruits [28].

#### II.2.3.2. La classification des alcaloïdes :

On estime qu'il y a plus de 10 000 alcaloïdes différents déjà isolés (ou détectés) à partir de sources végétales, animales ou de micro-organismes. Proposer une classification pour les alcaloïdes est une tâche difficile, en raison du grand nombre de composés connus et surtout à cause de la diversité structurale.

L'atome d'azote dans les alcaloïdes provient, en général, d'un acide aminé dont la structure carbonée reste souvent intacte dans la structure finale de l'alcaloïde. Une façon raisonnable est alors de classer les alcaloïdes en groupes, selon leur précurseur biosynthétique. Il existe cependant un grand nombre d'alcaloïdes qui n'ont pas forcément un acide aminé comme précurseur. Dans ces cas-là, l'atome d'azote est incorporé à un stade avancé de la biosynthèse par réactions d'amination sur des intermédiaires aldéhydes ou cétones [28].

### II.3. Méthodes d'extraction :

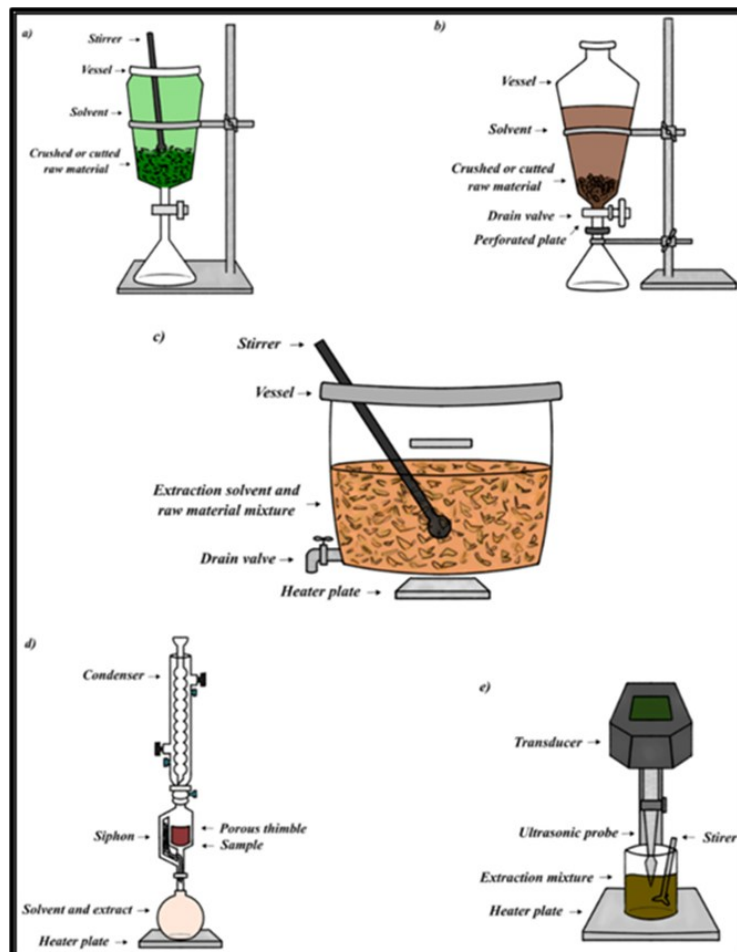
#### II.3.1. Les Composés phénoliques :

Les méthodes d'extraction sont essentielles pour extraire les composés actifs des parties de plantes, telles que les feuilles, les fleurs, les graines, les fruits, les racines et les tiges. Ces méthodes impliquent le chauffage, le refroidissement et la séparation des composés actifs en présence d'un solvant. Les méthodes d'extraction traditionnelles comprennent la macération, l'infusion-décoction, la digestion et la percolation (Figure 10) [29]. La macération consiste à immerger les matériaux dans le solvant pendant au moins 3 jours, à solubiliser les composés actifs et à séparer les solides. L'infusion-décoction consiste à faire bouillir les médicaments bruts dans de l'eau pendant une durée définie, tandis que la digestion améliore la solubilité du solvant et préserve.

## Chapitre II : Plante Médicinale pour la Lutte contre la Corrosion

Les composés actifs. La percolation est une méthode de filtration où la matière première humidifiée est placée dans un récipient conique, obtenant l'extrait goutte à goutte. La percolation offre des performances élevées, un temps de fabrication court et une rentabilité.

Les méthodes les plus sophistiquées comprennent l'extraction continue à chaud et l'extraction par ultrasons ou la sonication. L'appareil Soxhlet utilise un corps en verre avec un ballon d'ébullition, un bras de siphon, un dé à coudre, une chambre d'extraction et un condenseur pour chauffer et condenser le solvant. La sonication utilise des ultrasons à haute énergie pour améliorer la perméabilité des parois cellulaires, produisant ainsi une cavitation qui perturbe les membranes cellulaires. Les liquides obtenus à partir de ces méthodes sont clarifiés par filtration ou décantation. Dans l'ensemble, les méthodes d'extraction varient en fonction du résultat souhaité et des parties spécifiques de la plante extraites [30-32].



**Figure 8 :** Diagrammes des méthodes d'extraction courantes : (a) macération, (b) percolation, (c) décoction, (d) Soxhlet et (e) ultrasons.

### II.3.2. Les huiles essentielles :

Parmi de nombreuses techniques d'extraction des huiles essentielles, la distillation est la méthode la plus ancienne et également la plus utilisée. D'autres techniques plus récentes ont été développées afin d'améliorer le rendement ou la qualité des huiles essentielles extraites, diminuer le temps d'extraction, réduire la quantité du solvant utilisé et accélérer la cinétique d'extraction. [33]

#### II.3.2.1. Distillation par entraînement à la vapeur :

La distillation par entraînement à la vapeur est une méthode courante d'extraction des huiles essentielles. Le végétal, placé au-dessus de l'eau bouillante sans y être immergé, est exposé à la vapeur d'eau qui libère les composés aromatiques. Ces vapeurs, une fois condensées, permettent de séparer les huiles essentielles de l'eau.

Cette méthode limite les altérations chimiques et est particulièrement efficace pour les huiles localisées en surface, bien que plus longue pour celles situées en profondeur [34].

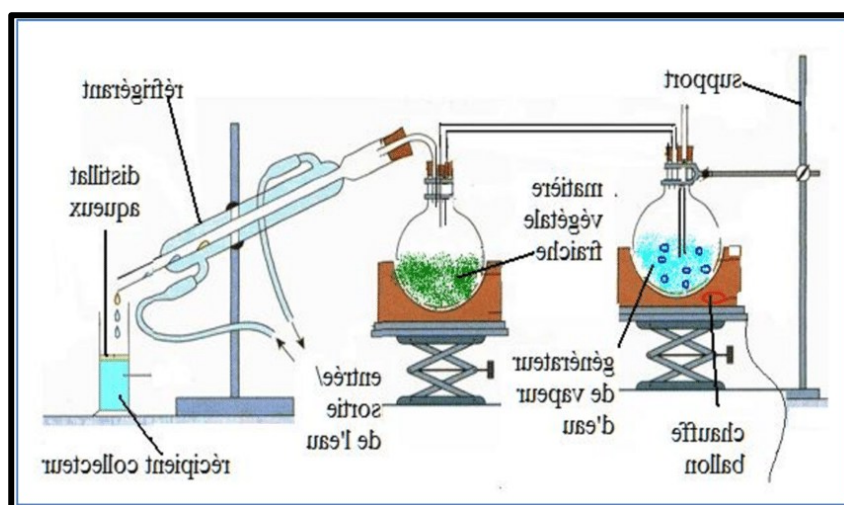


Figure 9 : Schéma du montage de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

#### II.3.2.2. Hydrodistillation :

L'hydrodistillation consiste à immerger la plante dans l'eau bouillante pour extraire les huiles essentielles. La vapeur d'eau, chargée en composés volatils, est ensuite condensée puis séparée de l'eau dans un essencier. Cette méthode inclut plusieurs variantes : la vapo-hydrodistillation, où l'eau bouillante traverse le végétal, et

la vapo-distillation, où la vapeur est produite à l'extérieur. La séparation finale des huiles essentielles se fait par décantation [33].

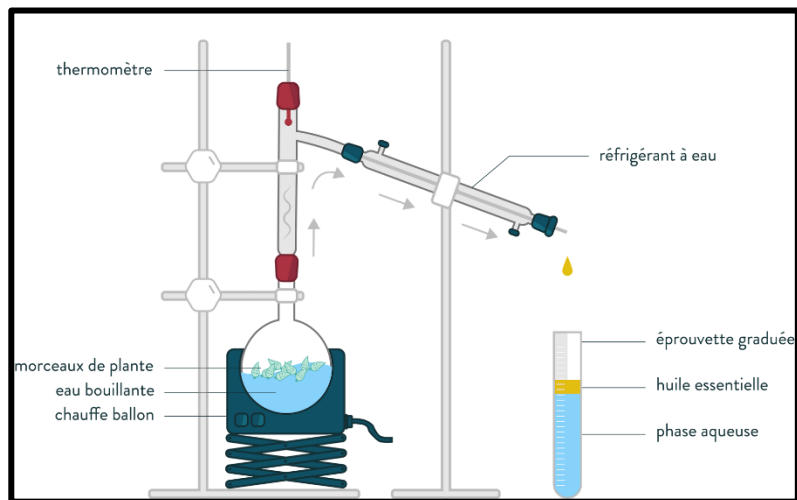


Figure 10 : Schéma du montage de l'extraction par hydrodistillation.

### II.3.2.3. Extraction par micro-ondes :

L'hydrodistillation par micro-ondes sous vide, apparue dans les années 1990, utilise des micro-ondes pour chauffer la plante dans une enceinte à pression réduite. La vapeur d'eau issue de l'eau contenue naturellement dans le végétal entraîne les composés volatils, qui sont ensuite récupérés par condensation et décantation [35].

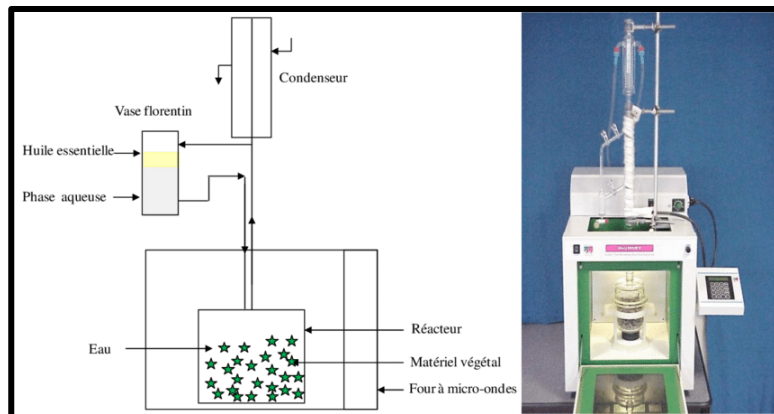


Figure 11 : Schéma du montage de l'extraction par micro-onde.

### II.3.2.4. Extraction par CO<sub>2</sub> supercritique :

L'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique utilise du dioxyde de carbone à haute pression et température (au-delà de 72,8 bars et 31,1 °C), où il acquiert des propriétés uniques, entre liquide et gaz. Ce procédé permet d'extraire efficacement les huiles essentielles sans solvant toxique. Le CO<sub>2</sub> est naturel, non toxique, réutilisable, et l'extraction est

rapide et de haute qualité. Toutefois, le coût élevé des équipements et leur encombrement limitent encore son usage industriel [34].

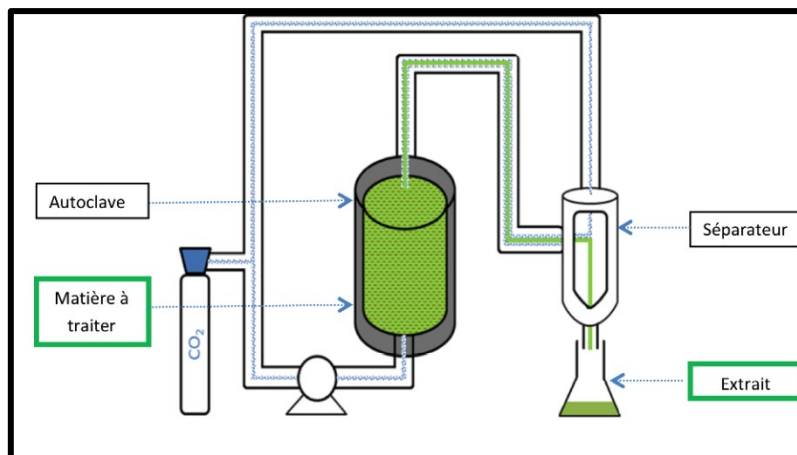


Figure 12 : Schéma du montage de l'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique.

## II.4. Généralité sur le Romarin :

### II.4.1. Définition :

Le romarin, de son nom latin *rosmarinus officinalis*, signifie « Rosée de la mère ». Il englobe moins que l'unique espèce du romarin, *Rosmarinus officinalis* Linnaeus, bien que cette dernière regroupe une multitude de variétés. En Algérie, on reconnaît surtout le *R. Lavendulaceus*, notamment.

Il s'agit d'un petit arbuste aromatique, persistant, mesurant de 1 à 2 mètres et qui a la capacité de vivre plus de trois décennies. Il possède des feuilles sessiles, étroitement en forme de lance, repliées sur les côtés et d'une consistance coriace avec une teinte blanche en dessous.

Ses fleurs d'un bleu clair, généralement ponctuées de violet à l'intérieur, se rassemblent en grappes compacts et courtes. Avec deux lèvres distinctes et deux étamines.

Le Romarin (*Rosmarinus officinalis* L) est une plante qui pousse sur les versants arides, les garrigues et les endroits rocheux de la région méditerranéenne et même légèrement plus au sud jusqu'à la zone saharienne depuis l'antiquité. Il est toujours utilisé en Grèce pour ses propriétés de stimulation cognitive. Les étudiants le brûlent dans leurs chambres lors des périodes d'examens [36].



Figure 13 : *Rosmarinus officinalis* L [21].

#### II.4.2. Les caractérisations du romarin :

<b>Nom commun</b>	<i>Romarin</i>
<b>Nom scientifique</b>	<i>Rosmarinus officinalis</i> L
<b>Embranchement</b>	Spermaphytes
<b>Famille</b>	Lamiaceae
<b>Classe</b>	Dicotylédones [37]

#### II.4.3. Principes actifs :

Les principaux constituants du romarin responsables des différentes propriétés sont :

- Les acides phénoliques : acide vanillique, acide caféique, acide p-coumarique.
- Les flavonoïdes : genkwanine, cirsimarine, ériocitrine, hespéridine, diosmine, lutéoline, apigénine [38].

#### II.4.4. Domaine d'utilisation de la plante :

Le romarin est à la fois une plante ornementale, une plante aromatique et une plante médicinale. Les feuilles séchées de *Rosmarinus officinalis* sont utilisées comme condiment et entrent dans la composition de thés et infusions. Romarin sous forme de feuille Huiles sèches ou huiles essentielles, principalement utilisées dans la fabrication de produits Cosmétiques (parfums, savons, crèmes, revitalisants, shampoings et autres Préparer). *Rosmarinus officinalis* est également utilisé dans la production d'antioxydants naturels, avec Il existe diverses utilisations dans les industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques [39].

## II.5. Généralité sur le Pecan :

Le noyer de pécan, également connu sous le nom scientifique de « *Carya Illinoensis* » et les noms communs de pacanier ou caryer, est une espèce végétale cultivée pour ses fruits, les noix de pécan ou « pacanes ». Originaire d'Amérique du Nord, cet arbre fruitier et ornemental appartient à la famille des Juglandacées, tout comme son cousin, le noyer. Il possède un feuillage caduc et est considéré comme rustique, pouvant atteindre une grande taille [40].



Figure 14 : Image qui présente le pecan (*carya illinoensis*) جوز البقان [31].

### II.5.1. Les caractérisations du pecan : [41]

<b>Autres noms</b>	<i>Pacancier, caryer, noyer de pécan</i>
<b>Origines</b>	Amérique du Nord
<b>Famille</b>	Juglandacées
<b>Type</b>	Arbre fruitier et ornemental
<b>Spécificités</b>	Couleurs automnales intéressantes

### II.5.2. Composition chimique du « *Carya Illinoensis* » :

En se basant sur la partie comestible, les noix de pécan ont une teneur variable en humidité (de 2,1% à 6,4%), en protéines (de 6,0% à 11,3%), en lipides (de 65,9% à 78,0%), en sucres solubles totaux (de 3,3% à 5,3%) et en cendres (de 1,2% à 1,8%). La teneur en tanin de la noix de pécan était comprise entre 0,6% et 1,85%, sauf pour un semis texan qui contenait une forte teneur en tanin (2,7%). Les acides gras insaturés (>90%) prédominaient dans la composition lipidique des noix de pécan, avec une prédominance des acides gras [42].

### II.5.3. Utilisation de la « *Carya Illinoensis* » :

La noix de pécan (*Carya Illinoensis*) est essentiellement cultivée pour ses fruits qui sont comestibles. On utilise les noix de pécan en cuisine pour confectionner divers mets tels que des desserts, des sauces, des marinades, des salades et même des plats principaux. On les utilise aussi comme composant dans le secteur alimentaire pour produire des articles tels que des barres énergétiques, des céréales, des produits de boulangerie, des crèmes glacées et des bonbons.

Au-delà de son apport nutritionnel, le bois issu du « *Carya Illinoensis* » sert aussi à la production de meubles, d'armoires, de planchers, de lambris et divers produits en bois. On l'utilise aussi pour la fabrication d'instruments, de manches d'outils et d'objets ornementaux.

Dans la médecine traditionnelle, l'écorce de « *Carya Illinoensis* » est utilisée pour soigner les troubles du foie et de la vésicule biliaire, ainsi que pour apaiser la douleur et l'inflammation. On a aussi examiné le potentiel antioxydant et antidiabétique des extraits de feuilles de noix de pécan.

Pour finir, le « *Carya Illinoensis* » peut être employé comme arbre décoratif en raison de son attrait esthétique dans les parcs, les jardins et le long des routes [43].

**Partie**  
**Expérimental**

**Chapitre III :**  
**Matériels**  
**et**  
**Méthodes**




### III. Introduction :

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes étapes expérimentales réalisées dans le cadre de notre étude. Deux sources végétales ont été sélectionnées pour leurs propriétés potentielles en tant qu'inhibiteurs de corrosion : le romarin (*Rosmarinus officinalis*) et les clous de noix de pécan (*Carya illinoensis*). Des extraits ont été obtenus à partir de ces plantes par des procédés d'extraction appropriés. Par la suite, divers tests ont été effectués pour évaluer leurs activités, notamment antioxydante et inhibitrice. L'efficacité anticorrosion des extraits a été étudiée à l'aide de la méthode gravimétrique de perte de masse, qui permet de mesurer la vitesse de corrosion et le pouvoir inhibiteur des extraits dans un milieu acide.

#### III.1. Matériels :

##### III.1.1. Matériel végétal :

Les plantes	Photo
<p><b>Famille :</b> lamiaceae  <b>Nom latin :</b> Rosmarinus  <b>Nom vernaculaire :</b> <i>Romarin officinal</i>, herbe aux couronnes, herbe des troubadours, encensier, arbre de Marie, rose de mer, rose des marins, roumaniou.  <b>Description :</b> Arbrisseau persistant, feuilles persistantes, aromatiques, originaire du bassin méditerranéen. Ses feuilles sont petites, vert foncé, longues et étroites, avec une odeur camphrée. Les fleurs sont bleu pâle, violet ou blanc, en grappes. Le romarin peut atteindre jusqu'à 1,50 m de hauteur, voire 2 m en culture. [36]</p>	

**Famille :** Juglandacées

**Nom latin :** *Carya illinoensis*

**Nom vernaculaire :** le noyer de pécan, *pacanier* ou *caryer*

**Description :** Les noix de pécan sont les noix lisses, oblongues et à coque fine du pacanier (*Carya illinoensis*), un grand caryer caduc originaire d'Amérique du Nord. Cet arbre, membre de la famille des noyers, est connu pour son tronc droit, son écorce profondément creusée et ses feuilles composées à nombreuses folioles. Comestibles, ces noix sont largement utilisées dans les desserts, notamment aux États-Unis. [40]








### III.1.2. Réactifs chimiques :

Les réactifs utilisés dans le cadre de cette étude proviennent de fournisseurs reconnus pour leur qualité. L'acétone a été fournie par Honeywell, tandis que l'éthanol et le méthanol ont été obtenus auprès de Specilab. Plusieurs réactifs essentiels aux analyses antioxydantes et phytochimiques, tels que le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ), la rutine, le DPPH, l'acide acétique, le TPTZ, le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ), la néocuproïne, le chlorure de cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) et l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ), ont été acquis chez Sigma Aldrich. L'hexane a été fourni par Emplura, tandis que le sulfate de sodium anhydre provient de la société S.A. Sulquisa. Le réactif de Folin-Ciocalteu a été obtenu auprès de Supelco, et l'acétate d'éthyle a été fourni par GPR Rectapui.

**III.1.3. Appareillage :**

**Tableau 3 : les appareilles**

L'appareille	Photo
<p>Extracteur Clevenger</p>	
<p>Ultrason (Elma)</p>	
<p>Rotavap (heidolph)</p>	

<p>UV spectrophotomètre</p>	
<p>GC-MS 2020 (Shimadzu)</p>	

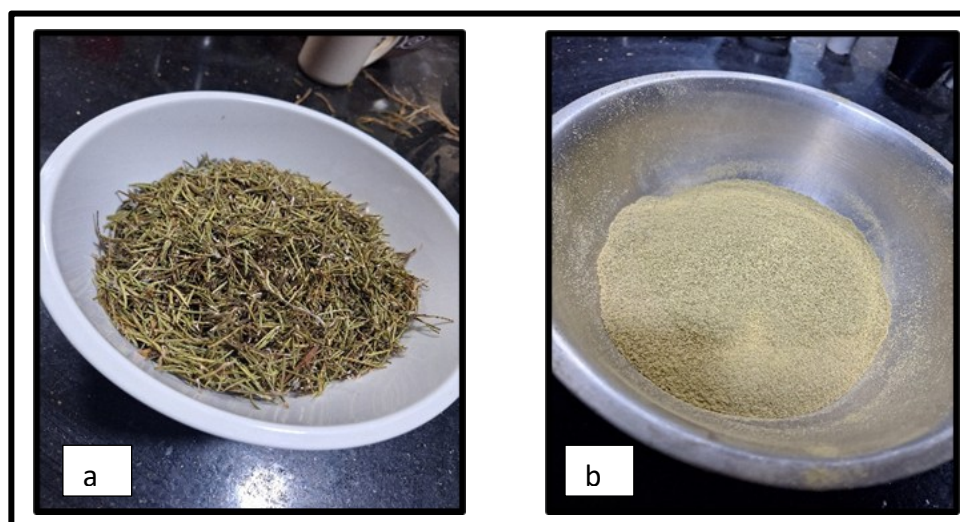
### III.2. Extraction des huiles essentielles :

#### III.2.1. Extraction de l'huile essentielle de romarin :

Parmi les différentes méthodes d'extraction d'huile essentielle, pour cette expérience, on a choisi la méthode de l'hydrodistillation :

##### -Mode opératoire :

- Prendre la partie aérienne du Romarin on le séché à l'ombre et broyé

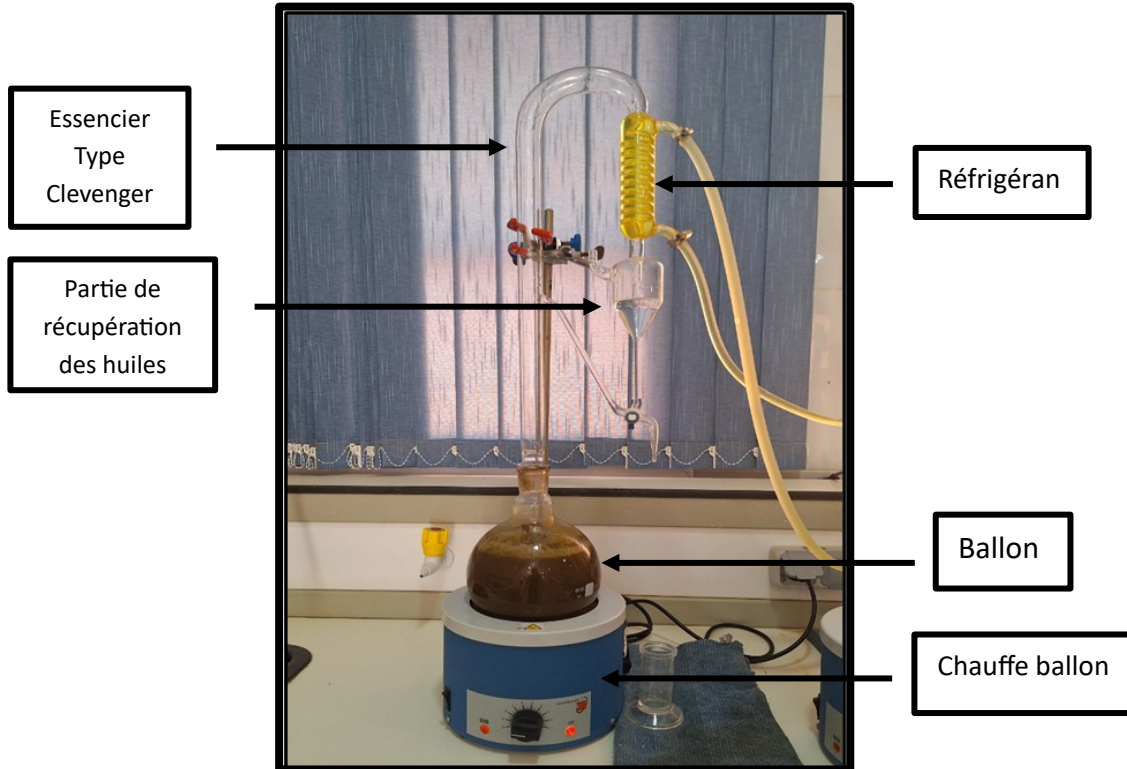


**Figure 15 :** Préparation du romarin (a) Romarin sec, (b) Romarin broyé.

-Puis on les met dans le ballon en pyrex de 6 l.

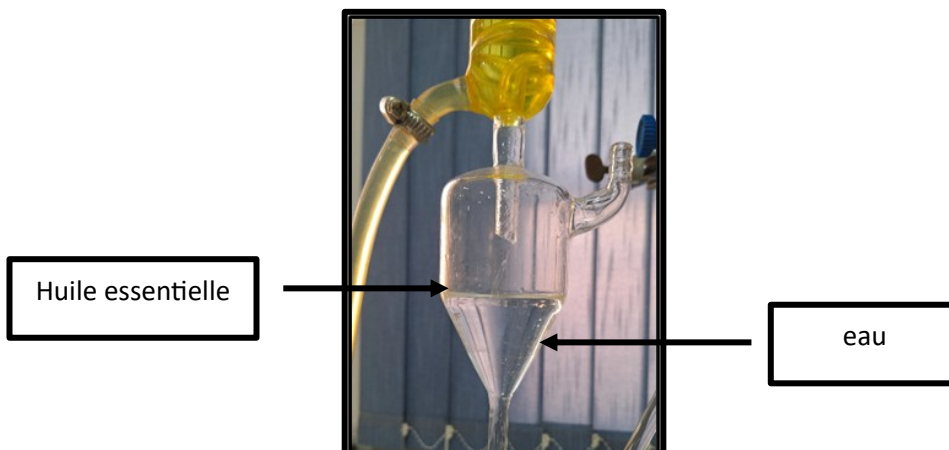
On y ajoute ensuite 3 l d'eau, et on met l'ensemble à ébullition.

Le temps d'extraction commence à partir du moment où la première goutte d'huile arrive dans l'essencier, La durée d'extraction est de 3 heures



**Figure 16 :** une installation d'hydrodistillation (essencier de type Clevenger)

-Après décantation, on peut observer dans l'essencier deux phases bien distinctes : l'huile essentielle qui Surnage au-dessus de l'eau.



**Figure 17 :** Huile essentielle de romarin

-Enfin, conserver l'huile essentielle dans un flacon opaque bien propre et sec, muni d'une étiquette.

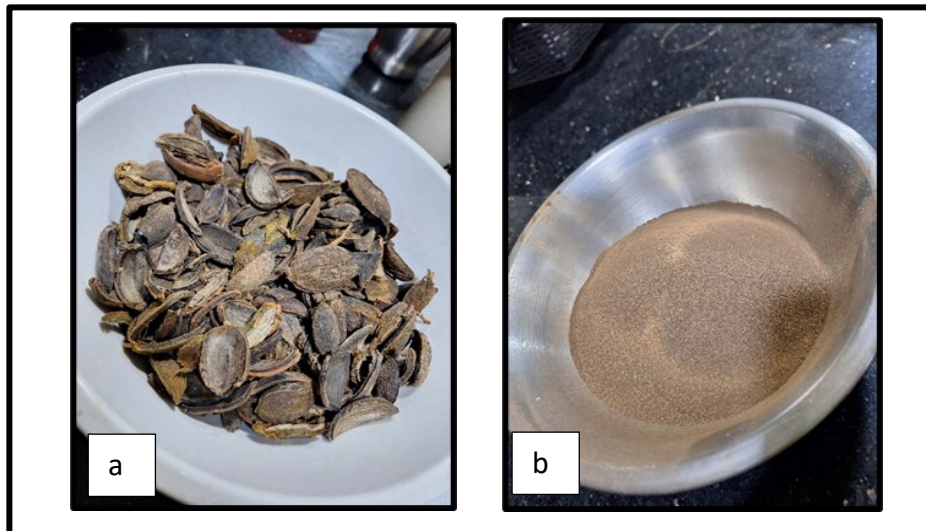
### III.3. Extraction des composés phénoliques :

#### III.3.1 Extraction des composés phénoliques des écales de pecan et de romarin :

Parmi les différentes méthodes d'extraction des composés phénoliques, pour cette expérience, on a choisi la méthode d'extraction par ultrason.

##### -Mode opératoire :

- Prendre les clous de pecan on le séché à l'ombre et broyé :



**Figure 18 :** Préparation du clou de pecan (a) clou pecan sec, (b) clou pecan broyé.

- Une quantité de 9,98 g de poudre des clous de pecan a été homogénéisée avec (70% acétone et 30% eau). Le mélange a été agité sur un ultrason pendant 40 minutes à 40°C.

-l'extrait a été filtré à l'aide d'un papier filtre.



**Figure 19 :** Extraction par l'ultrason.



**Figure 20 :** Filtration à l'aide d'un papier filtre.

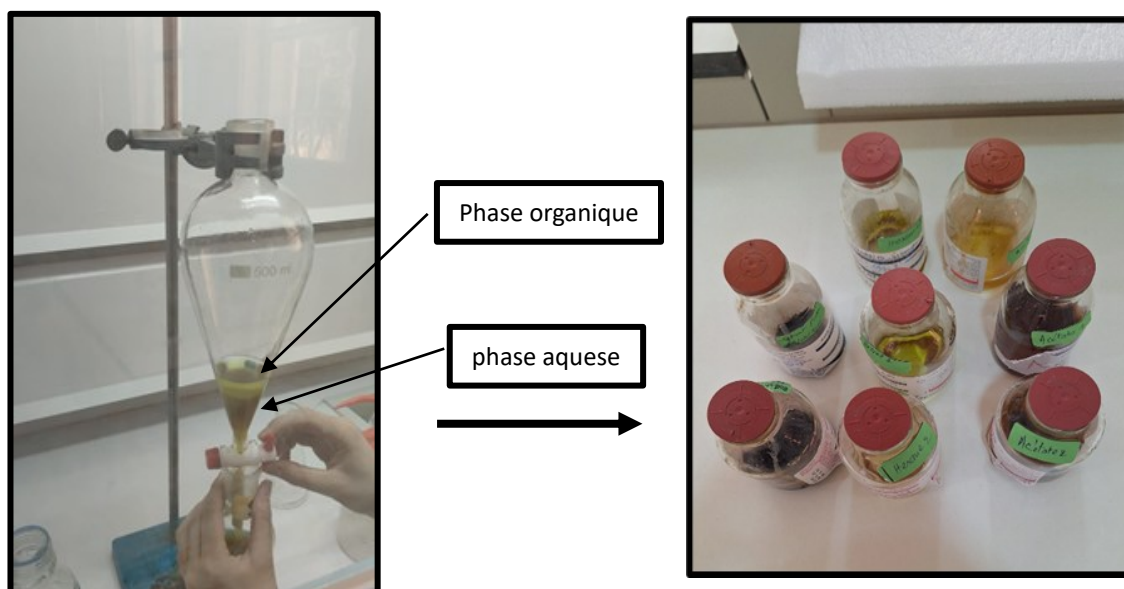
### III.3.1.1. Extraction liquide-liquide :

L'extraction liquide-liquide est une méthode de purification basée sur la différence de solubilité d'un soluté dans deux phases non miscibles.

#### - Décantation :

On verse l'extrait des clous de pecan dans une ampoule à décanter, puis on ajoute une quantité de l'hexane (3 fois). Après l'agitation et la décantation, on observe deux phases (phase organique et phase aqueuse) ; la phase organique est supérieure et la phase aqueuse est inférieure on récupère la phase organique (hexane et l'extrait de clou de pecan).

-on fait la même chose par l'acétate (3 fois) au lieu de l'hexane



**Figure 21** : extraction liquide-liquide.

**Figure 22** : les extraits récupérés.

#### -Séchage :

On suite on ajoute le sulfate du sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) anhydride pour éliminer les traces d'eau.

#### -Evaporation

Après la filtration on obtient une solution, on a fait évaporer le solvant dans un Évaporateur rotatif.



**Figure 23** : évaporateur rotatif (rotavap).

#### **III.4. L'analyse GC-MS de l'huile essentielle de romarin :**

La composition chimique de l'huile essentielle a été analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), à l'aide d'un système Shimadzu GCMS-QP2020 équipé d'un autosampler AOC-20i+s et d'un chromatographe en phase gazeuse GC-2010. L'échantillon a été injecté en mode split avec un rapport de division de 80 :1, à une température d'injection de 250 °C. L'hélium a été utilisé comme gaz vecteur, en mode de contrôle de vitesse linéaire, avec un débit de 0,98 mL/min et une pression de colonne de 51,9 kPa. Le débit total était de 82,4 mL/min, avec un débit de purge de 3,0 mL/min. La température du four a été initialement fixée à 50 °C pendant 2 minutes, puis augmentée à un taux de 3 °C/min jusqu'à 310 °C, et maintenue pendant 2 minutes, avec un temps d'équilibrage de 3 minutes. Les températures de la source d'ions et de l'interface ont été maintenues respectivement à 200 °C et 250 °C. Les spectres de masse ont été acquis en mode balayage (scan), dans une plage de masse de  $m/z$  35 à 500, avec une vitesse de balayage de 1666 et un temps d'acquisition de 0,30 seconde. Le gain du détecteur a été réglé relativement au résultat de l'étalonnage (0,91 kV). Un temps de coupure du solvant de 3 minutes a été appliqué pour éviter les interférences dues au solvant. L'introduction de l'échantillon et les rinçages ont été optimisés à l'aide de deux Cycles de rinçage avec le pré-solvant, le post-solvant et la solution échantillon afin d'assurer une injection précise.



**Figure 24:** GC-MS 2020 (Shimadzu)

### III.5. Dosage des phénols totaux :

Parmi les méthodes de quantification des composés phénoliques, la méthode la plus utilisée préférentiellement un protocole utilisant le réactif de folin-Ciocalteu.

#### a. Principe :

Le réactif de Folin-Ciocalteu est un acide de couleur jaune, constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique et d'acide phosphomolybdique ( $H_3PMO_{12}O_{40}$ ). Lors de l'oxydation des composés phénoliques, ce réactif est réduit en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène. La coloration bleue ainsi produite présente une absorption maximale à 760 nm, proportionnelle à la teneur en polyphénols présents dans les extraits végétaux [44].

#### b. Protocole :

Le dosage des phénols totaux s'effectue par le Folin-Ciocalteu selon la méthode de Singleton et Rossi :

- 100  $\mu$ l d'extrait
- 500  $\mu$ l de réactif de folin-Ciocalteu
- Après 2 minutes, 2ml de carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ )
- Après 28 minutes d'incubation à une température ambiante, l'absorbance du mélange est lue à 760nm avec un spectrophotomètre UV.

-La courbe d'étalonnage est effectuée par une solution mère de l'acide gallique

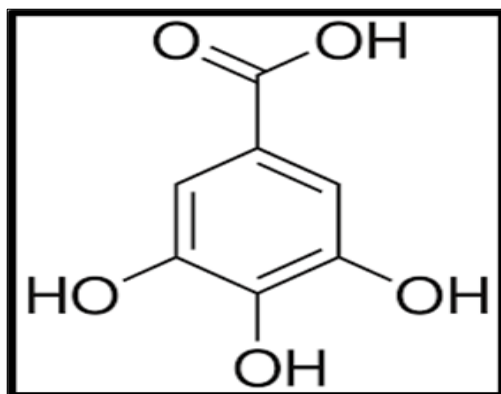


Figure 25 : structure de l'acide gallique.

### III.6. Dosage des flavonoïdes :

Les flavonoïdes contenus dans les extraits éthanoliques sont estimés par deux méthodes d' $\text{AlCl}_3$  :

#### Méthode 1 :

##### a. Protocole :

- 1ml d' $\text{AlCl}_3$  (2%)
- 1ml de l'extrait
- Après 15 minutes d'incubation à une température ambiante, l'absorbance du mélange est lue à 430nm avec un spectrophotomètre UV.

-La courbe d'étalonnage est effectuée par une solution mère de quercétine.

#### Méthode 2 :

##### a. Protocole :

- 0,003 de rutine + 5ml méthanol
- 1ml d' $\text{AlCl}_3$  (2%)
- 1ml de l'extrait
- Après 15 minutes d'incubation à une température ambiante, l'absorbance du mélange est lue à 430nm avec un spectrophotomètre UV.

-La courbe d'étalonnage est effectuée par une solution mère de rutin.

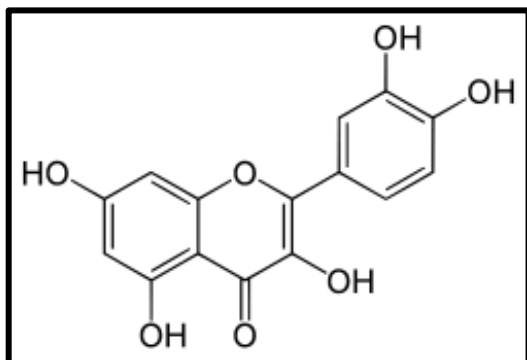


Figure 26 : structure du Quercétine.

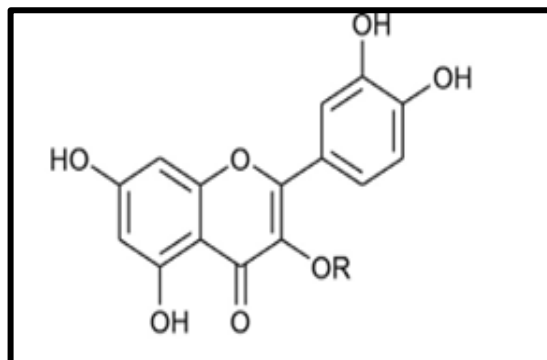


Figure 27 : structure du Rutin.

### III.7. Evaluation de l'activité antioxydante des composés phénoliques et des huiles essentielles :

#### III.7.1. Test du DPPH :

Le pouvoir anti-radicalaire ou l'effet « scavenger » sur le radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) est une méthode qui est initialement utilisée pour déterminer les donneurs de protons dans les composés phénoliques.

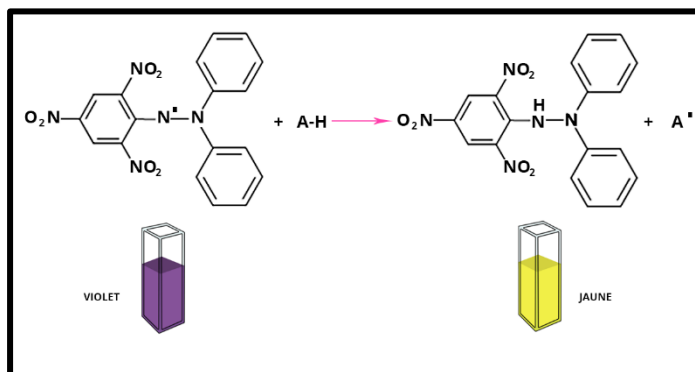


Figure 28 : Réaction d'un antioxydant avec le radical DPPH [41].

La molécule DPPH• est un radical stable grâce à la délocalisation de son électron célibataire autour de la molécule empêchant ainsi sa polymérisation, ce qui est le cas de la plupart des radicaux. La délocalisation de l'électron est responsable d'un développement d'une couleur violet foncé.

La présence d'un antioxydant dans le milieu engendre la libération d'un proton réduisant ainsi le radical DPPH• Suite à cette réaction, la couleur violette se dissipe laissant apparaître une couleur jaune pâle. Ce passage, de la première forme à la deuxième, est accompagné d'une diminution de l'absorbance qui peut exprimer le

pourcentage de réduction de DPPH. Le suivi de la délocalisation est réalisé par spectromètre UV à 517 nm. [45]

• **Procédure expérimentale :**

DPPH (Brand-Williams, Cuvelier & Berset 1995)

- 1 ml d'extrait
- 1 ml de réactif DPPH • (250 µM)
- Lecture à  $\lambda$  max = 517 nm après 30 min.

• **Expression des résultats :**

Pour obtenir la concentration efficace IC<sub>50</sub> qui réduit la concentration initiale de DPPH de 50%, les résultats sont exprimés en pourcentage d'inhibition :

$$(I \%) \text{ DPPH} = \frac{(A_0 - A_1)}{A_0} \times 100$$

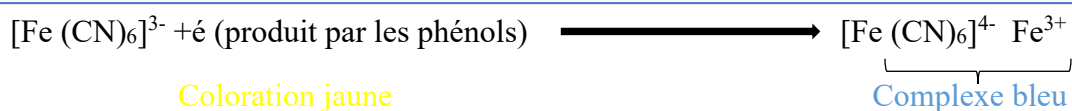
-I % : Inhibition de DPPH.

-A<sub>0</sub> : Absorbance de contrôle.

-A<sub>1</sub> : Absorbance d'extrait.

**III.7.2. Test du Ferric Reducing Antioxidant Power (FRAP):**

Ce test est considéré comme un test direct et rapide dont est utilisé pour mesurer le pouvoir des antioxydants non enzymatiques, et utiliser pour déterminer l'activité antioxydant des extraits étudiés dans un milieu neutre. Ce test est basé sur la réduction des ions  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  à des ions de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  qui donne dans la présence des ions Fe<sup>3+</sup> une coloration bleu clair, qui peut être mesurer leur absorbance à une longueur d'onde  $\lambda = 700$  nm. [46].



• **Procédure expérimentale :**

- 50µL de chaque extrait
- 1 ml de réactif de FRAP
- Après 10 min on mesure l'absorbance à 593 nm

### III.7.3. Test Cupric Reducing Antioxidant Capacity (CUPRAC):

La méthode CUPRAC (cupric ion reducing antioxidant capacity) est basée sur le suivi de la diminution de l'absorbance accrue du complexe néocuproïne (NC), cuivre ( $\text{Cu}^{+2}$ )  $\text{Nc}_2\text{-Cu}^{+2}$ . En effet, en présence d'un agent antioxydant, le complexe cuivre-néocuproïne est réduit et cette réaction est quantifiée spectrophotométriquement à une longueur d'onde de 450 nm). Le principe de ce test se base sur la conversion des hydroxyles phénoliques en quinones à travers la réduction du complexe  $\text{Cu}^{+2}\text{-Nc}$ , produisant ainsi un complexe chromogène de  $\text{Cu}^{+2}\text{-Nc}$  qui absorbe à 450 nm [47].

#### • Procédure expérimentale :

- 100 $\mu\text{L}$  de chaque extrait
- 1mL tampon +500 $\mu\text{L}$  de réactif de Néocuproïne+ 500  $\mu\text{L}$   $\text{CuCl}_2$
- Après 30 min on mesure l'absorbance à 456 nm

### III.8. Evaluation de l'activité antibactérienne :

#### Etape 1 :

Sélectionner la souche bactérienne : on avait choisi trois souches (*Micrococcus luteus* (ML), *Staphylococcus aureus* (SA), *Escherichia coli* (EC)).

#### Etape 2 :

On réalise un test d'activité antibactérienne, en utilisant (extrait d'acétate d'éthyle de romarin, extrait d'acétate d'éthyle de clou de pecan, extraits hexanique de romarin).

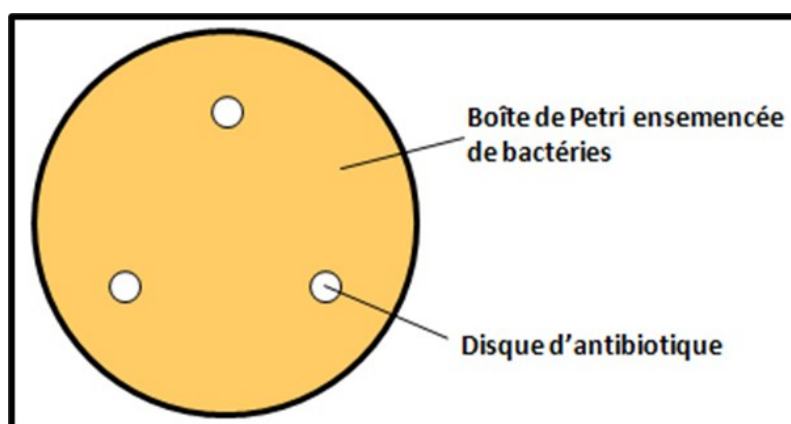


Figure 29 : boîte de pétri ensemencée de bactéries.

### III.9. Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion :

#### III.9.1. Matériau d'étude :

Le matériau utilisé est la fonte, Sa composition chimique est mentionnée dans le Tableau 4.

**Tableau 4** : Les éléments de la fonte.

Éléments	C	Si	Mn	S	P
Teneur %	Entre 3 et 4 %	Entre 1,8 et 3 %	Entre 0,1 et 0,2 %	0,01 %	0,08 %

#### III.9.2. Préparation du matériau :

##### -Découpage :

Les échantillons ont été découpés en forme de cube en différentes longueurs en cm sont données sur la Figure 30.



**Figure 30** : l'échantillon de Fonte.

##### -Polissage :

La préparation des surfaces des échantillons est effectuée avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante : 140 à 3000.

Ensuite, on rince la pièce à l'eau distillée et séchés à l'aide d'un séchoir électrique afin d'obtenir une surface lisse, ayant un aspect d'un miroir.

Ensuite, les échantillons sont rincés avec de l'acétone, lavés avec de l'eau distillée, séchés pour quelques secondes et sont immergés immédiatement dans la solution corrosive.



**Figure 31** : l'appareil de Polissage (Polisseuse).

#### **-Milieu corrosif :**

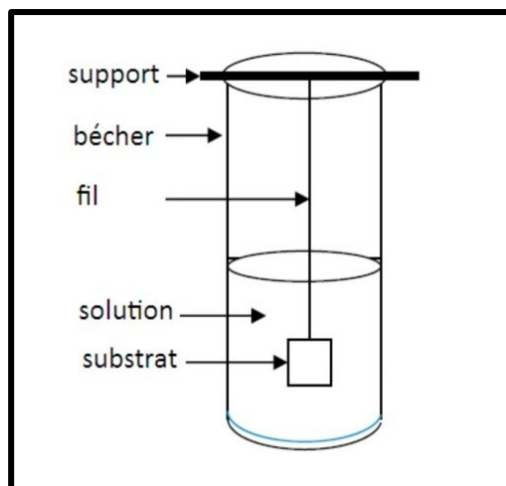
La solution corrosive est une solution acide chlorhydrique 0,5 M

- Masse moléculaire HCl est  $M = 36.5 \text{ g/mol}$ .
- La densité HCl est  $d = 1.19 \text{ g/cm}^3$ .
- La degré de pureté HCl est  $p = 38\%$ .
- la marque d'HCl : sigma Aldrich.

### **III.9.3. Techniques d'essais (Etude gravimétrique) :**

#### **III.9.3.1 Dispositif expérimental :**

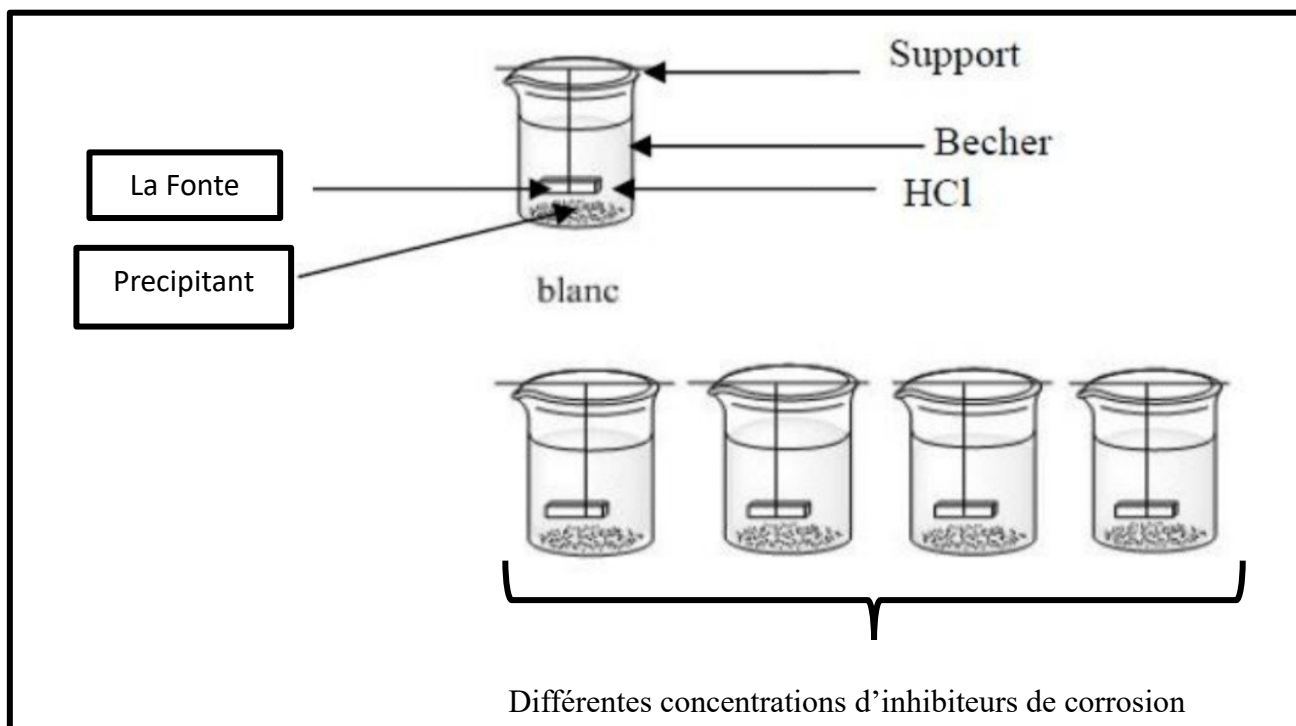
Le dispositif expérimental pour les tests d'immersion des échantillons rectangulaires est représenté schématiquement sur la Figure 32.



**Figure 32 :** Dispositif pour l'étude gravimétrique

-Les mesures gravimétriques se basant sur les essais de perte de masse demeurent une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans une solution électrolytique.

-Dans cette étude, on a effectué des essais de perte de masse dans deux milieux différents. Le premier est HCl sans inhibiteur (blanc) et la deuxième est HCl avec inhibiteur de différentes concentrations.



**Figure 33 :** Schéma du dispositif expérimental

-On a fixé le temp et modifie les concentrations comme étape préliminaire, puis nous avons choisi la concentration appropriée après avoir calculé l'efficacité et modifié le temp correspondant.



**Figure 34** : dispositif expérimental.

-Le taux de corrosion (ou vitesse de corrosion) est calculé par l'équation (1).

-L'efficacité inhibitrice de chaque produit est calculée en utilisant l'équation (2).

-L'inconvénient majeur de cette méthode résulte dans la difficulté d'éliminer complètement les produits de corrosion sans attaquer le métal de base

### III.9.3.2 Expressions de $V_{corr}$ et E % :

Les valeurs de la vitesse de corrosion  $V_{corr}$  et de l'efficacité inhibitrice E % sont estimées par les formules suivantes :

$$V = \frac{\Delta M}{S \times t} \text{ (mg. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}) \text{ ..... (1)}$$

Où  $\Delta m = (m_i - m_f)$  étant la perte de masse exprimée en mg, S étant la surface du substrat et t le temps de séjour du substrat dans la solution.

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

$$E (\%) = \frac{V - V_{inh}}{V} \times 100 \text{ ... .. (2)}$$

Où V et  $V_{inh}$  représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de la fonte après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur. [48]

# Chapitre IV :

## Résultats

et

## Discussions



## IV.1. Introduction :

Ce chapitre présente et analyse les résultats obtenus à la suite des différentes étapes expérimentales décrites précédemment. Après l'extraction des composés actifs à partir du romarin et des clous de noix de pécan, plusieurs tests ont été réalisés afin d'évaluer leurs activités, notamment leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Les résultats issus de la méthode de perte de masse sont interprétés pour déterminer l'effet des extraits sur la vitesse de corrosion ainsi que leur performance inhibitrice. Une discussion approfondie est proposée afin de mieux comprendre le comportement des extraits dans le milieu corrosif et de comparer leur efficacité.

## IV.2. Le Rendement :

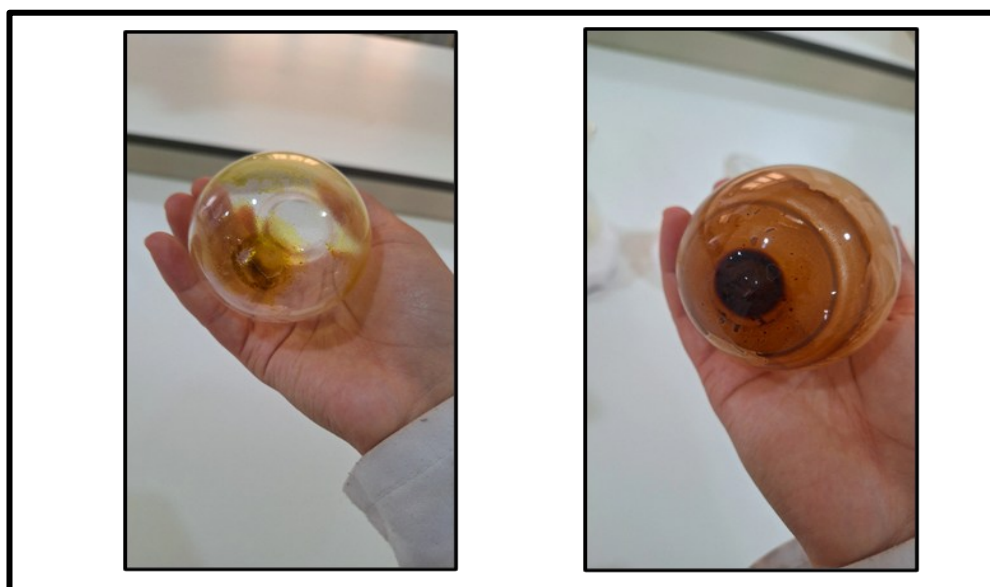
Le Rendement des composées phénoliques et huile essentielle (R%) est défini comme étant le rapport entre la masse de résidu après l'extraction (M') et la masse de la matière végétale utilisée (M). Le rendement est exprimé en pourcentage, il est exprimé par l'équation (3) suivante :

$$R (\%) = \frac{M'}{M} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

R : Rendement en huile essentielle en %

M' : Masse résidu en gramme.

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



**Figure 35** : la masse résidu hexanique et la masse résidu d'acétate.

<b>Tableaux 5 : Rendement d'extraction d'huile essentielle</b>	
Rendement (mL) de 100 g de plant	1,18± 0,45

-OUAFI LOUBNA, (2018) trouve un rendement d'huile essentielle de romarin de la région de Biskra égale à 1.09 % [49].

<b>Tableaux 6 : Rendement d'extraction, caractéristiques des résidus</b>					
Plante	Extrait	Masse de résidus (g)	Aspect de résidus	Rendement (%)	Concentration (g/L)
Clou de pecan	Hexanique	0,006±0.003	Visqueux	0,0857±0,0459	1±0.535
	Acétate d'éthyle	0,047±0,033	Visqueux	0,671±0,474	7,833±5,530
Romarin	Hexanique	0,006±00	Visqueux	0,0601±00	1±00
	Acétate d'éthyle	0,028±00	Visqueux	0,280±00	4,666±00
NB : chaque valeur dans le tableau présent la moyenne de trois répétitions ± erreur standard SD					

Les pourcentages enregistrés sont compris entre 0,0601 et 0,671 L'espèce acétate de clou de pecan donne clairement le meilleur rendement (0,671 %) suivie par acétate romarin avec un rendement de (0,280%). Le rendement d'extraction est tributaire de plusieurs facteurs qui peuvent influencer les performances de l'extraction, tels que la taille des particules, la nature du solvant, la température, le temps d'extraction et le degré d'agitation.

#### **IV.3. Résulta de L'analyse GC-MS de l'huile essentielle de romarin :**

L'analyse GC-MS de l'huile essentielle de romarin a permis d'identifier 45 composés représentant 51,72 % de la composition totale. Cette huile est particulièrement riche en monoterpènes oxygénés (40 %) et en monoterpènes hydrocarbonés (26,66 %), avec comme principaux constituants l' $\alpha$ -pinène (33,71 %), la camphre (15,18 %), le linalol, le bornéol, et le D-limonène. Ces composés sont connus non seulement pour leurs

propriétés antimicrobiennes et anti-inflammatoires, mais également pour leur potentiel anticorrosion, notamment sur les métaux exposés à des milieux agressifs comme les milieux acides.

Plusieurs études ont montré que certaines molécules naturelles contenues dans les huiles essentielles peuvent agir comme inhibiteurs de corrosion, en se physisorbant ou en chimisorbant à la surface métallique. Les groupements fonctionnels présents dans des molécules comme le camphre, le linalol ou le bornéol – tels que les groupes hydroxyles ou carbonyles – permettent la formation d'un film protecteur sur la surface du métal, limitant ainsi l'interaction avec les ions  $H^+$  ou les anions agressifs (comme  $Cl^-$  ou  $SO_4^{2-}$ ).

Par exemple, l' $\alpha$ -pinène et le D-limonène, malgré leur caractère hydrophobe, contribuent à la création d'une barrière hydrophobe qui empêche l'eau et les ions acides d'atteindre la surface du métal. De leur côté, les composés oxygénés comme le camphre, le linalol ou la verbénone peuvent établir des liaisons de coordination avec la surface métallique, formant une couche adhérente et protectrice. Ces interactions sont particulièrement efficaces en milieu acide, où l'agressivité de la solution accélère les phénomènes de corrosion.

L'efficacité anticorrosion d'une huile essentielle dépend non seulement de sa richesse en composés actifs, mais aussi de la synergie entre les différentes molécules présentes. Dans cette huile de romarin, la combinaison entre hydrocarbures monoterpéniques hydrophobes et monoterpènes oxygénés réactifs crée un profil particulièrement adapté à la protection contre la corrosion acide.

Enfin, l'utilisation de telles substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion écologiques présente un intérêt majeur dans le contexte actuel de la chimie verte, en remplacement des inhibiteurs classiques souvent toxiques ou peu biodégradables. L'huile essentielle de romarin, avec sa richesse en molécules actives, constitue ainsi une alternative prometteuse pour la protection des métaux en milieux acides, par exemple dans les industries de nettoyage, de traitement de surface ou de désincrustation [50-52].

**Tableau 7** : Composition chimique d'huile essentielle de romarin.

Numéro	Nom du composé	Temps de rétention	Temps de rétention	AI (Th)	AI (Exp)	Zone
01	Tricyclene <sup>a</sup>	5.53	8.086	921	950	0.16
02	Alpha Pinene <sup>a</sup>	5.85	8.828	932	971	33.71
03	Camphene <sup>a</sup>	6.26	9.248	946	982	7.56
04	Verbenene <sup>a</sup>	6.67	9.38	961	986	0.77
05	Beta Pinene <sup>a</sup>	7.04	10.233	974	1008	1.17
06	Myrcene <sup>a</sup>	7.43	10.855	988	1022	1.10
07	alpha.Phellandrene <sup>a</sup>	7.86	11.347	1002	1033	0.11
08	Alpha Terpinene <sup>a</sup>	8.30	11.833	1014	1046	0.30
09	Para-Cymene <sup>a</sup>	8.53	12.291	1020	1055	2.21
10	D-Limonene <sup>a</sup>	8.69	12.568	1024	1062	6.09
11	Gamma.-Terpinene <sup>a</sup>	9.78	13.782	1054	1090	0.67
12	Cis-Sabinene hydrate <sup>b</sup>	10.20	14.105	1065	1097	0.06
13	Terpinolene <sup>a</sup>	10.98	15.109	1086	1119	0.64
14	Linalool <sup>b</sup>	11.32	16.025	1095	1140	4.36
15	Fenchol <sup>b</sup>	12.10	16.15	1114	1150	0.11
16	alpha.-Campholenal <sup>b</sup>	12.46	16.866	1122	1158	1.25
17	Camphor <sup>b</sup>	13.28	17.975	1141	1183	15.18
18	Camphene hydrate <sup>b</sup>	13.43	18.030	1145	1184	0.17
19	Pinocarvone <sup>b</sup>	14.07	18.616	1160	1197	1.11
20	Borneol <sup>b</sup>	14.29	18.854	1165	1202	3.54
21	Terpinen-4-ol <sup>b</sup>	14.66	19.343	1174	1213	1.17
22	p-Cymen-8-ol <sup>b</sup>	14.91	19.951	1179	1227	0.31
23	$\alpha$ -Terpineol <sup>b</sup>	15.21	20.15	1186	1231	1.00
24	Myrtenol <sup>b</sup>	15.55	20.475	1194	1238	0.13
25	Verbenone <sup>b</sup>	15.97	21.078	1204	1252	2.30
26	trans-Carveol <sup>b</sup>	16.44	21.342	1215	1258	0.49
27	Citronellol <sup>b</sup>	16.80	21.724	1223	1266	0.02
28	cis-Myrtanol <sup>b</sup>	18	22.066	1250	1274	0.39
29	trans-Myrtanol <sup>b</sup>	18.34	22.354	1258	1280	0.58
30	n-Decanol <sup>c</sup>	18.73	23.635	1266	1309	0.01
31	Bornyl acetate <sup>b</sup>	19.49	24.213	1284	1322	0.61
32	Undecanone <sup>c</sup>	19.90	24.523	1293	1330	0.03
33	Carvacrol <sup>c</sup>	20.14	24.930	1298	1339	0.05
34	Eugenol <sup>c</sup>	22.70	27.284	1356	1394	0.05
35	Methyl Eugenol <sup>c</sup>	24.75	29.318	1403	1443	0.04
36	Caryophyllene <sup>c</sup>	25.3	29.97	1408	1458	0.45
37	$\alpha$ -Humulene <sup>c</sup>	26.82	31.314	1452	1491	0.33
38	- (E)- $\beta$ -Farnesene <sup>c</sup>	26.92	31.484	1454	1495	0.01
39	beta.-Bisabolene <sup>c</sup>	29.04	33.599	1505	1550	0.12
40	beta-Sesquiphellandrene <sup>c</sup>	29.70	34.178	1521	1565	0.01
41	Sesquisabinene hydrate <sup>d</sup>	30.56	34.962	1542	1585	0.01
42	Caryophyllene alcohol <sup>d</sup>	31.70	35.975	1570	1612	0.03
43	Caryophyllene oxyde <sup>d</sup>	32.16	36.499	1582	1626	0.15
44	Humulene epoxide I <sup>d</sup>	33.20	37.494	1608	1653	0.07
45	alpha -Bisabolol <sup>d</sup>	36.17	40.256	1685	1729	0.06

a- Monoterpene hydrocarbons : 26.66%	e- Non-terpene derivatives : 11.11%
b- Oxygenated monoterpenes : 40%	Total identified compound: 51.72%
c- Sesquiterpene hydrocarbons : 11.11%	Non identified compound : 48.27 %
d- Oxygenated sesquiterpenes : 11.11%	

#### IV.4. Teneurs des poly phénols :

Les teneurs en phénols totaux dans les extraits préparés sont déterminées par la méthode de Folin-Ciocalteu et sont rapportées en milligramme équivalent acide gallique par un gramme de la matière sèche (mg EAG/g) à l'aide d'une courbe d'étalonnage d'acide gallique qui est présentée dans la Figure 36.

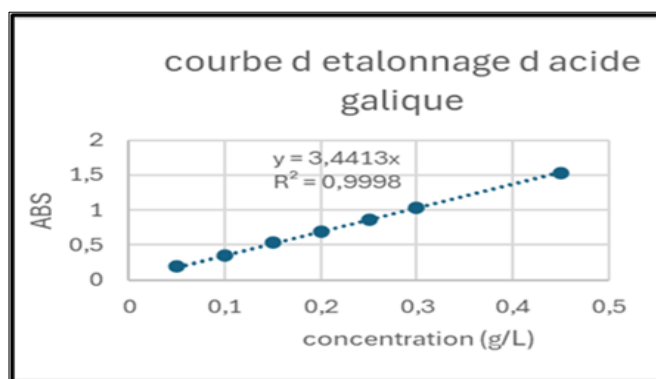


Figure 36 : La courbe d'étalonnage de l'acide gallique.

#### IV.5. Teneurs des flavonoïdes :

Le dosage des flavonoïdes dans les extraits a été effectué selon la méthode de trichlorure d'aluminium et aussi par la méthode de rutin. Les teneurs sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnage de la Quercétine et la courbe d'étalonnage de rutin présenté dans la Figure 37.

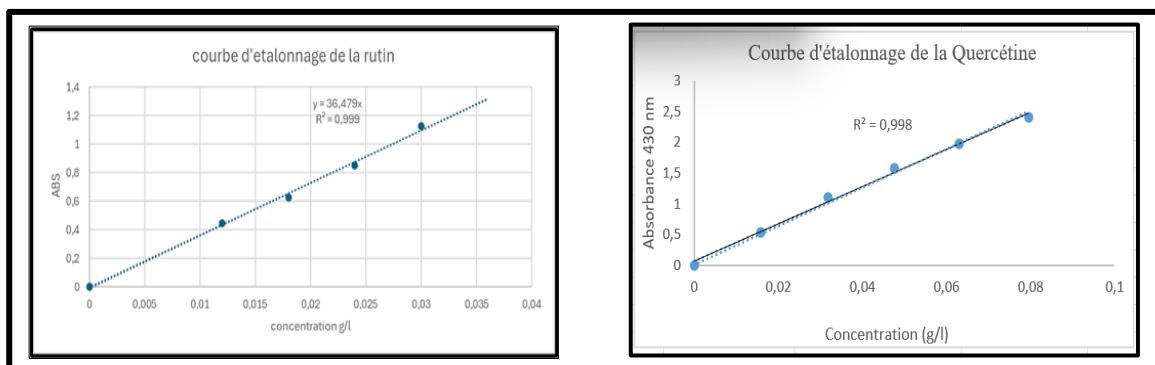


Figure 37 : Courbe d'étalonnage de la rutin de la Quercétine.

-Les concentrations des polyphénols et des flavonoïdes totaux de nos extraits sont établies dans le Tableau 8.

**Tableau 8 :** Les concentrations des polyphénols et des flavonoïdes totaux

Plante	Extrait	Phénols totaux (mgEAG/gMS) *	Flavonoïdes (mgEQ/gMS) **	Flavonoïdes (mgER/gMS) ***
Clou de Pecan	Hexanique	0,098±0.009	0,066±0,024	0,057±0,021
	Acétate d'éthyle	2,017±0.346	0,664±0,018	0,561±0,020
	Phase aqueuse	6,027±0,174	0,202±0,114	0,243±0,087
Romarin	Hexanique	0,209±0.004	0,041±0,002	0,035±0,001
	Acétate d'éthyle	2,487±0.698	0,384±0,030	0,331±0,026
	Phase aqueuse	5,296±0,464	0,580±0,019	0,499±0,016
NB : chaque valeur dans le tableau présent la moyenne de trois répétitions ± erreur standard SD * mgEAG/gMS : milligramme équivalent gramme d'acide gallique (AG)par gramme de matière sèche (MS) ** mgEQ/gMS : milligramme équivalent gramme de quercétine (Q)par gramme de matière sèche (MS) *** mgER/gMS : milligramme équivalent gramme de rutine (R)par gramme de matière sèche (MS)				

-L'évaluation des teneurs en composés phénoliques totaux et en flavonoïdes dans les extraits clous de Pecan et Romarin révèle des différences notables selon la nature de l'extrait utilisé (hexanique, acétate d'éthyle et phase aqueuse).

**Composés phénoliques totaux :**

Les extraits aqueux présentent les plus fortes concentrations en composés phénoliques pour les deux plantes. L'extrait aqueux du clou de Pecan affiche une valeur de (6,027 ± 0,174 mg EAG/gMS), tandis que celui du Romarin atteint (5,296 ± 0,464 mg EAG/gMS). Ces résultats suggèrent que les composés phénoliques présents dans ces plantes sont majoritairement polaires, d'où leur meilleure solubilité dans l'eau.

L'extrait à l'acétate d'éthyle montre également une bonne extraction, en particulier pour le Romarin ( $2,487 \pm 0,698$  mg EAG/gMS) par rapport au clou de Pecan ( $2,017 \pm 0,346$  mg EAG/gMS). En revanche, l'extrait hexanique, solvant non polaire, a permis une extraction très faible des composés phénoliques pour les deux plantes (moins de 0,21 mg EAG/gMS), ce qui confirme la nature faiblement lipophile des polyphénols.

Pinheiro do Prado et al. (2009) ont constaté que la teneur totale en composés phénoliques des noix de pécan récoltées au Brésil variait de 116 à 167 mg EAG/g [53].

#### **Flavonoïdes totaux :**

Le profil des flavonoïdes suit une tendance similaire à celle des composés phénoliques totaux. L'extrait aqueux du Romarin est le plus riche en flavonoïdes exprimés en quercétine ( $0,580 \pm 0,019$  mg EQ/gMS) et en rutine ( $0,499 \pm 0,016$  mg ER/gMS). Pour le clou de Pecan, la teneur maximale est aussi observée dans la phase aqueuse mais reste plus faible ( $0,202 \pm 0,114$  mg EQ/gMS et  $0,243 \pm 0,087$  mg ER/gMS).

L'acétate d'éthyle, solvant intermédiaire en polarité, a permis d'extraire une quantité significative de flavonoïdes, surtout dans le clou de Pecan (jusqu'à  $0,664 \pm 0,018$  mg EQ/gMS) et dans une moindre mesure dans le Romarin ( $0,384 \pm 0,030$  mg EQ/gMS). L'extrait hexanique reste, encore une fois, peu efficace pour extraire ces composés.

Pinheiro do Prado et al. (2009) ont trouvé que la teneur en tanins condensés était comprise entre 35 et 48 mg EC/g de coque de noix de pécan provenant du Brésil [53].

De manière générale, le Pecan possède une teneur en composés phénoliques totaux plus élevée que le Romarin dans les extraits aqueux, mais c'est l'inverse pour les flavonoïdes exprimés en quercétine et rutine, où le Romarin se démarque particulièrement par une richesse supérieure dans tous les types d'extraits, sauf en acétate d'éthyle pour les flavonoïdes en EQ où le Pecan est légèrement supérieur.

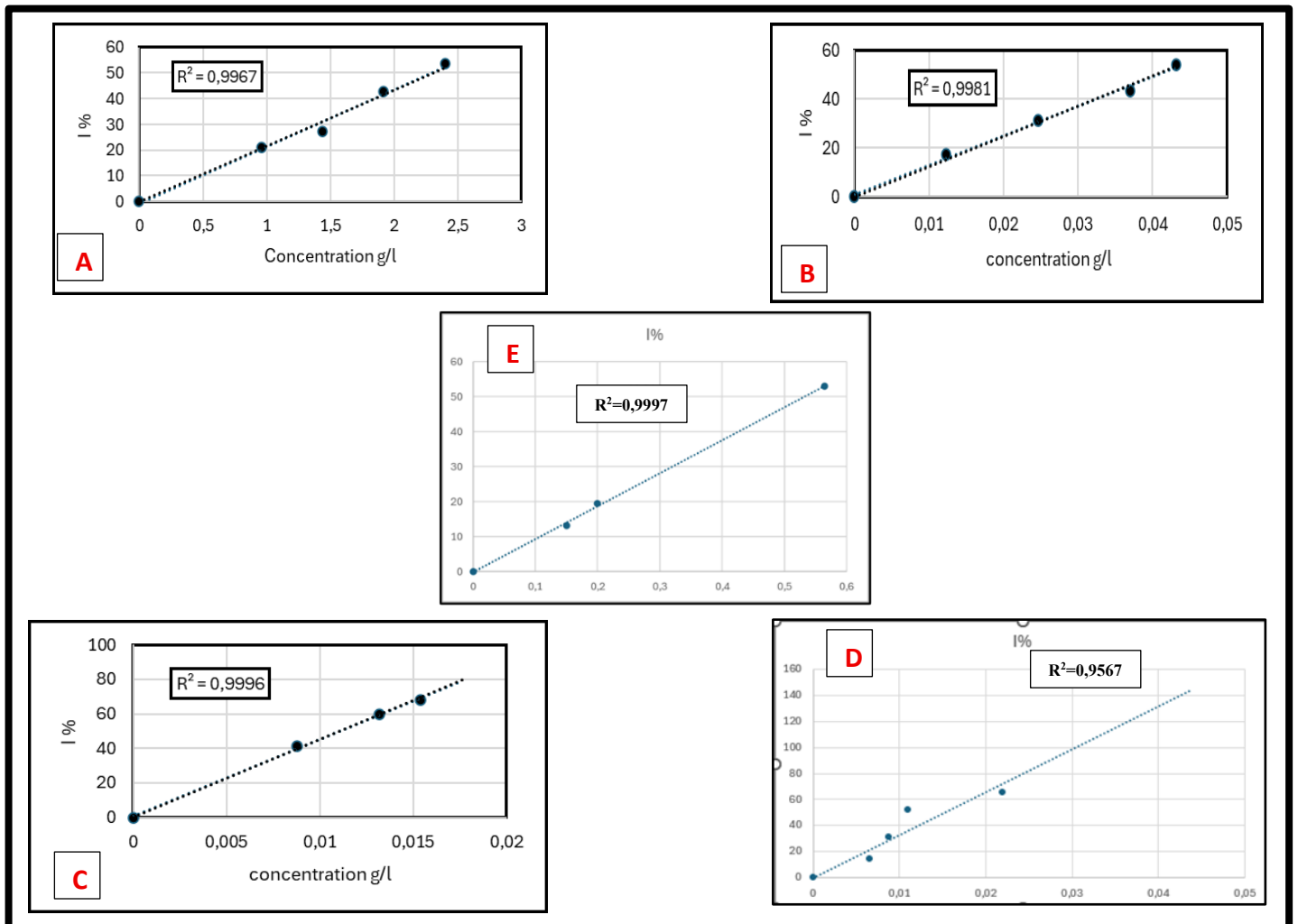
## IV.6. Activité antioxydantes :

### IV.6.1. Évaluation de l'activité antiradicalaire par le test DPPH :

Le profil d'activité anti-radicalaire de chaque extrait testé vis-à-vis du radical DPPH est présenté dans la Figure 38. Ces courbes révèlent que le pouvoir anti-radicalaire est proportionnel à la concentration des extraits.

A partir de ces données, la concentration efficace  $EC_{50}$  a été déterminée. Les résultats obtenus sont conciliés dans le Tableau 9.

On rappelle que la  $EC_{50}$  représente la quantité de réactifs nécessaire à l'inhibition de la moitié de la quantité initiale de radicaux libres présents.



**Figure 38 :** Pourcentage d'inhibition du DPPH en fonction des concentrations des extraits hexanique et d'acétate d'éthyle de romarin et clou de pecan et aussi huile essentielle de romarin (A : huile romarin, B : acétate clou de pecan, C : acétate romarin, D : hexane romarin, E : hexane pecan)

**Tableau 9 :** Capacité antioxydante des extraits mesurés par le test DPPH

Les extraits	DPPH EC <sub>50</sub> (mg/l)	
	Pecan	Romarin
Extrait d'acétate	0,034 ± 0,008	0,012 ± 0,002
Extrait hexanique	0,532 ± 0,00	0,157 ± 0,00
Huile essentielle	/	2,291 ± 0,019

L'activité antioxydante des différents extraits obtenus à partir du romarin et des clous de pecan a été évaluée par le test de piégeage du radical libre DPPH. L'efficacité antioxydante a été exprimée en valeurs d'EC<sub>50</sub>, correspondant à la concentration nécessaire pour inhiber 50 % du radical DPPH. Plus cette valeur est faible, plus l'extrait est antioxydant.

Les résultats montrent que les extraits de romarin présentent une activité antioxydante globalement plus élevée que ceux des clous de pecan. Cela est particulièrement évident lorsque l'on compare les extraits d'acétate :

Acétate de romarin : EC<sub>50</sub> = 0,012 ± 0,002 mg/mL

Acétate de clou de pecan : EC<sub>50</sub> = 0,034 ± 0,008 mg/mL

L'extrait d'acétate de romarin est donc environ 3 fois plus efficace que celui du clou de pecan, ce qui suggère une concentration plus élevée en composés phénoliques ou antioxydants actifs dans le romarin.

L'extrait hexanique de clou de Pecan a aucune activité antioxydante détectée (EC<sub>50</sub> = 0,00 mg/mL) mais le Romarin : Activité faible (EC<sub>50</sub> = 0,157 ± 0,00 mg/mL), beaucoup plus élevée que celle de l'extrait d'acétate, ce qui indique une moins bonne efficacité.

Huile essentielle de romarin : Montre une activité très faible avec une EC<sub>50</sub> = 2,291 ± 0,019 mg/mL. Cela peut s'expliquer par la composition majoritairement terpénique des huiles essentielles, qui ne sont pas toujours aussi efficaces dans le test DPPH que les composés phénoliques extraits par solvants.

Le solvant d'extraction a un effet majeur sur l'activité antioxydante des extraits. Donc d'acétate sont les plus performants, en particulier celui du romarin, indiquant que les composés antioxydants sont mieux extraits avec un solvant semi-polaire.

L'extrait hexanique de clou de pecan est totalement inactif, ce qui suggère que les composés antioxydants de cette plante ne sont pas lipophiles.

Pinheiro do Prado et al. (2009) ont trouvé que l'activité antioxydante variait de 1112 à 1763  $\mu\text{mol TEAC/g}$  selon le système ABTS (TEAC : Trolox Équivalent Antioxydant Capacity, c'est-à-dire la capacité antioxydante équivalente au Trolox : un analogue hydrosoluble de la vitamine E utilisé comme référence standard). Avec la méthode DPPH, l'activité antioxydante variait de 305 à 488 mg TEAC/g (réaction de 30 minutes) [53].

Ces différences peuvent être attribuées à la nature de l'échantillon de clou de pécan, à la méthode utilisée et au type de test appliqué.

L'huile essentielle de romarin montre une faible activité malgré sa popularité comme antioxydant naturel, ce qui montre que le test DPPH n'est pas toujours adapté à ce type d'échantillon.

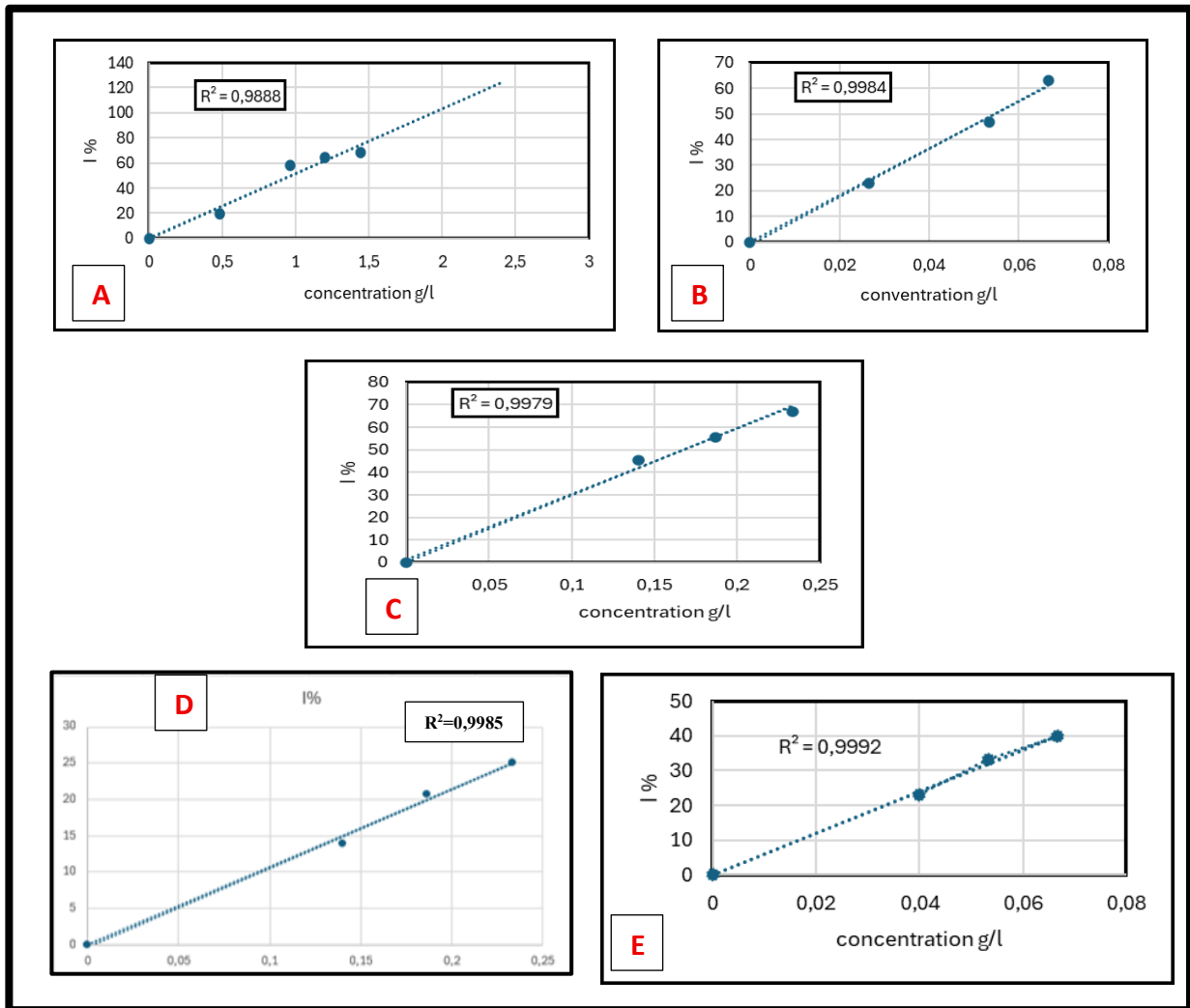
#### **IV.6.2. Test de la réduction du fer « FRAP » (Ferric reducing antioxidant power) :**

Le test de FRAP peut être utilisé pour mesurer l'activité antioxydante totale des extraits des plantes médicinales. Cependant les antioxydants ont la capacité de réduire les ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) à la forme ferreuse ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en donnant un électron, où l'intensité d'absorbance est proportionnelle à la capacité antioxydante.

Il existe une corrélation directe entre les activités antioxydantes et le pouvoir réducteur de certains extraits de plantes.

Les figures suivantes rapportent l'inhibition en fonction des concentrations utilisées de chaque extrait.

A partir de ces Figures, la concentration efficace  $\text{EC}_{50}$  a été déterminée. Les résultats obtenus sont conciliés dans le Tableau 10.



**Figure 39 :** Pourcentage d’inhibition du FRAP en fonction des concentrations des extraits hexanique et d’acétate d’éthyle de romarin et clou de pecan et aussi huile essentielle de romarin (**A :** huile romarin, **B :** acétate de clou de pecan, **C :** acétate romarin, **D :** hexane romarin, **E :** hexane de clou de pecan)

**Tableau 10 :** Capacité antioxydante des extraits mesurés par le test FRAP

Les extraits	FRAP EC <sub>50</sub> (mg/l)	
	Pecan	Romarin
Extrait d’acétate	0,050 ± 0,005	0,145 ± 0,032
Extrait hexanique	0,295 ± 0,00	0,476 ± 0,00
Huile essentielle	—	1,321 ± 0,498

Le test FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) a permis d'évaluer la capacité antioxydante des différents extraits de romarin et de clous de pécan en déterminant leur concentration efficace médiane ( $EC_{50}$ ). Plus la valeur de l' $EC_{50}$  est faible, plus l'extrait possède une forte capacité antioxydante.

Les résultats montrent que l'extrait d'acétate de clou de pécan présente la meilleure activité antioxydante avec une  $EC_{50}$  de  $0,050 \pm 0,005$  mg/l, suivie par l'extrait d'acétate de romarin ( $0,145 \pm 0,032$  mg/l). Ces deux extraits acétiques surpassent largement les extraits hexanique et l'huile essentielle, indiquant que les composés antioxydants sont mieux extraits dans le solvant acétate d'éthyle.

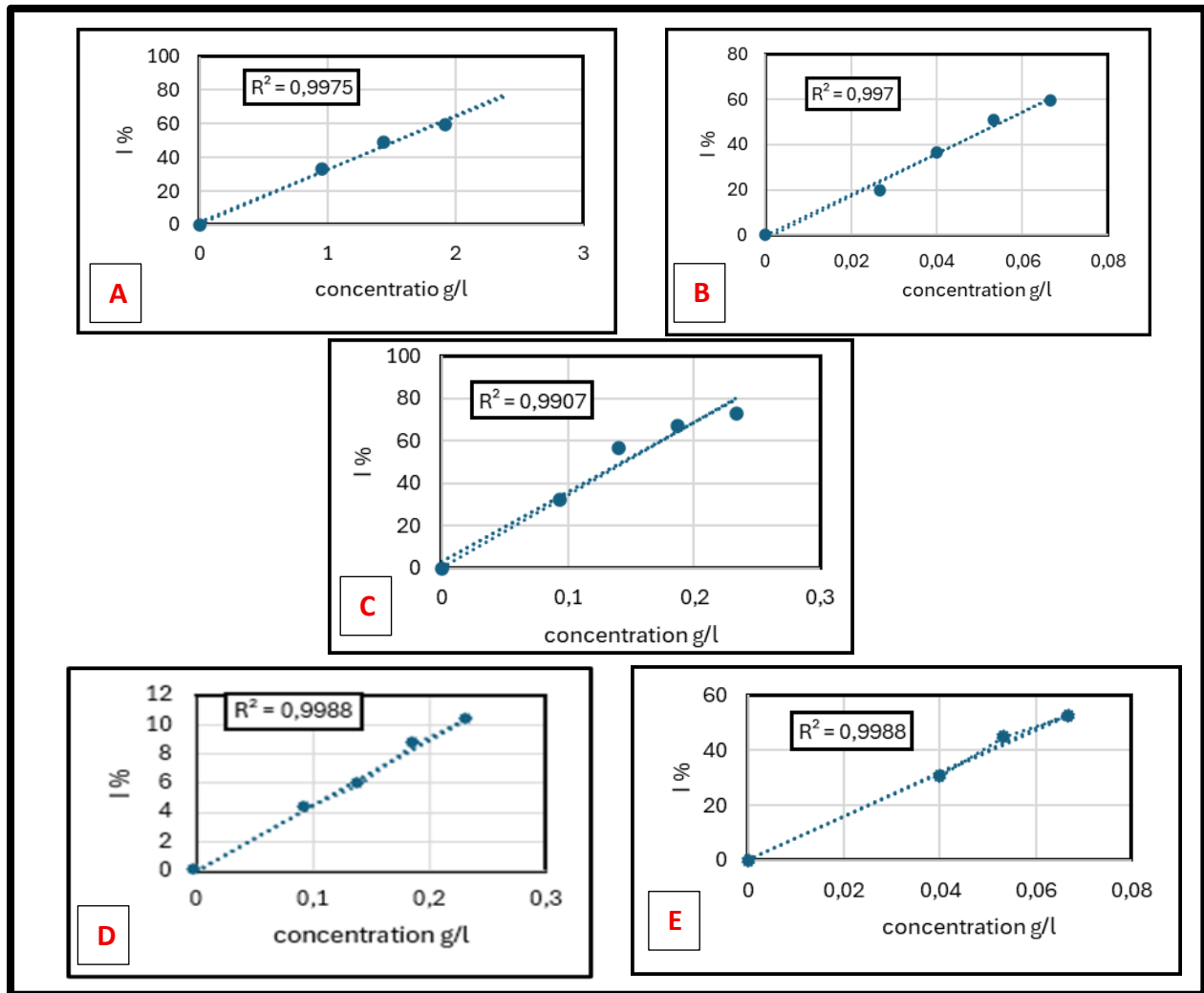
En ce qui concerne les extraits hexanique, l'extrait de clou de pécan présente une meilleure activité ( $0,295 \pm 0,00$  mg/l) que celui du romarin ( $0,476 \pm 0,00$  mg/l). Cela suggère que même si les deux extraits contiennent des composés lipophiles, ceux des clous de pécan sont plus actifs ou présents en plus grande quantité.

L'huile essentielle de romarin, quant à elle, présente la plus faible capacité antioxydante parmi tous les extraits testés avec une  $EC_{50}$  de  $1,321 \pm 0,498$  mg/l. Ce résultat peut s'expliquer par la composition majoritairement terpénique de l'huile essentielle, dont certains composants peuvent avoir une activité antioxydante limitée dans le cadre du test FRAP, qui évalue principalement la capacité de réduction des composés.

#### **IV.6.3. Test d'activité antioxydante par la réduction du cuivre (CUPRAC) :**

La méthode CUPRAC permet d'évaluer la capacité antioxydante d'une grande variété de polyphénols

Les Figures suivantes rapportent l'inhibition en fonction des concentrations utilisées de chaque extrait. A partir de ces Figures, la concentration efficace  $EC_{50}$  a été déterminée. Les résultats obtenus sont conciliés dans le Tableau 11.



**Figure 40 :** Pourcentage d’inhibition du CUPRAC en fonction des concentrations des extraits hexanique et d’acétate d’éthyle de romarin et clou de pecan et aussi huile essentielle de romarin (**A :** huile romarin, **B :** acétate de clou de pecan, **C :** acétate romarin, **D :** hexane romarin, **E :** hexane de clou de pecan)

**Tableau 11 :** Capacité antioxydante des extraits mesurés par le test CUPRAC

Les extraits	FRAP EC <sub>50</sub> (mg/l)	
	Pecan	Romarin
Extrait d’acétate	0,051 ± 0,005	0,156 ± 0,016
Extrait hexanique	1,126 ± 0,00	0,152 ± 0,00
Huile essentielle	—	1,591 ± 0,062

Globalement, les extraits de clou de noix de pécan ont montré une meilleure activité antioxydante que ceux de romarin dans le test CUPRAC, sauf pour l'extrait hexanique. L'extrait d'acétate de clou de pécan a présenté la plus faible valeur de  $EC_{50}$  ( $0,051 \pm 0,005$  mg/L), indiquant une activité antioxydante très élevée. Cela suggère une présence importante de composés antioxydants lipophiles dans cette matrice.

Acétate d'éthyle a permis d'obtenir les extraits les plus actifs pour les deux plantes.


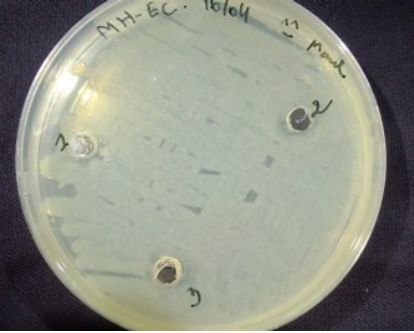

Extrait hexanique de clou de pécan a montré une  $EC_{50}$  très élevée (1,126 mg/L), indiquant une activité antioxydante faible, ce qui peut être expliqué par une extraction majoritaire de composés peu actifs.

Pour le romarin, l'extrait hexanique ( $0,152 \pm 0,00$  mg/L) a montré une activité comparable à celle de l'acétate, ce qui suggère une diversité de composés antioxydants dans cette plante, solubles dans des solvants de polarités différentes.

L'huile essentielle de romarin a montré la valeur  $EC_{50}$  la plus élevée ( $1,591 \pm 0,062$  mg/L), indiquant une activité antioxydante faible selon le test CUPRAC. Cela peut être dû à la volatilité ou à la nature des composés majoritairement présents dans l'huile essentielle, comme les monoterpènes, qui sont moins efficaces que les phénols plus lourds.

**IV.7. Évaluation de l'activité antimicrobienne :**

**Tableau 12 : résultats des extraits contre les bactéries**

Les Souches	Photo	Résultats
<p>Micrococcus luteus (ML)</p>		<p>+</p>
<p>Escherichia coli (EC)</p>		<p>+</p>
<p>Staphylococcus aureus (SA),</p>		<p>+</p>
<p><b>1 : Huile Essentielle de Romarin</b>  <b>2 : Extrait d'acétate d'éthyle de Romarin</b>  <b>3 : Extrait d'acétate d'éthyle de clou de Pecan</b></p>		

#### **Huile essentielle de romarin :**

A présenté une bonne activité contre *Staphylococcus aureus* et *Micrococcus luteus*, avec des zones d'inhibition bien visibles. Son efficacité contre *Escherichia coli* était faible, ce qui est cohérent avec la nature résistante des bactéries Gram -.

#### **Extrait à l'acétate d'éthyle de romarin :**

A montré une activité modérée contre les trois souches testées, avec une inhibition plus marquée sur les bactéries Gram +. Son effet sur *E. coli* reste limité.

#### **Extrait à l'acétate d'éthyle de clou de pecan :**

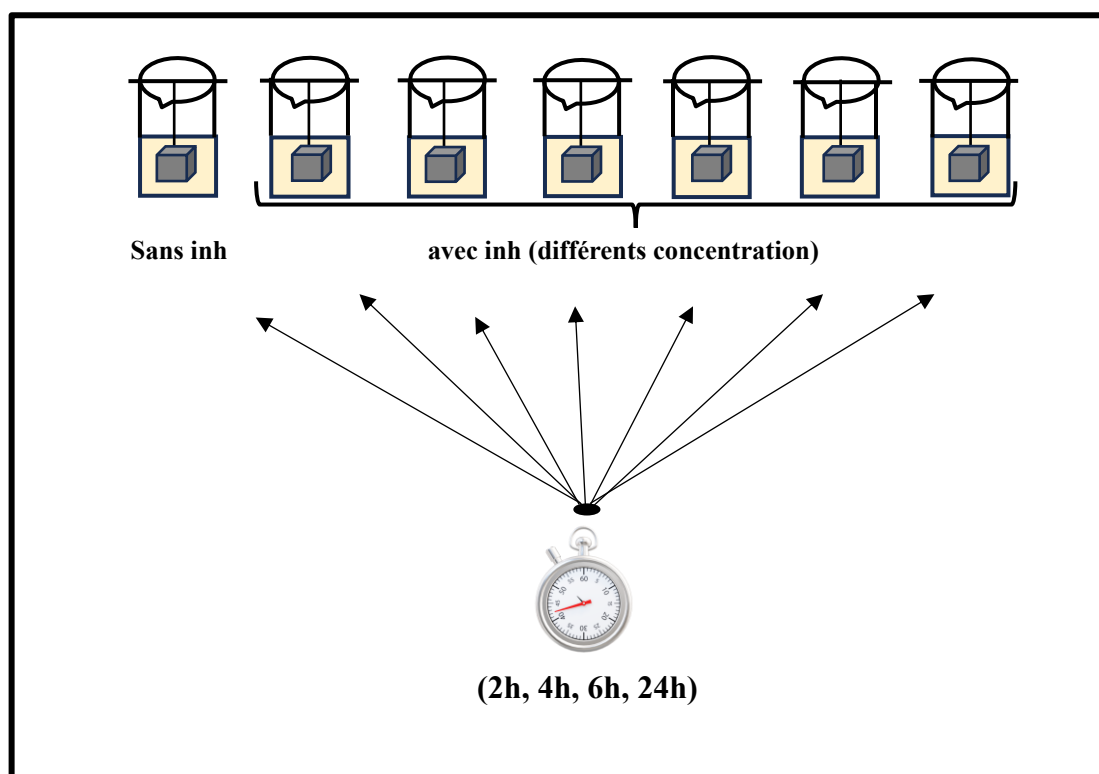
A été plus efficace contre *E. coli* par rapport aux deux autres extraits. Il a également présenté une activité intéressante contre *Micrococcus*, mais faible contre *S. aureus*.

Donc Les trois extraits montrent une zone claire d'inhibition mais de tailles différentes, ces résultats suggèrent que les extraits testés possèdent un potentiel antimicrobien intéressant.

### **IV.8. Étude gravimétrique :**

Dans le cadre de cette étude, la méthode gravimétrique, fondée sur la mesure de la perte de masse, a été employée pour évaluer l'efficacité inhibitrice de certains extraits naturels vis-à-vis de la corrosion de la fonte dans un milieu corrosif (HCl 0,5M). Cette méthode repose sur la détermination de la variation de masse des échantillons de fonte avant et après immersion dans la solution corrosive (30ml), en présence d'inhibiteurs. Trois types d'extraits naturels ont été testés (l'huile essentielle de romarin, l'extrait d'acétate de clou de pecan, ainsi que l'extrait hexanique de clou de pecan).

Les essais ont été réalisés à différentes concentrations d'inhibiteurs, et pour des durées d'immersion variables (2 h, 4 h et 6 h, 24h), dans le but d'étudier l'effet combiné de la concentration et du temps de contact sur l'efficacité inhibitrice.



**Figure 41** : Schéma montrant l'essai de corrosion

#### **IV.8.1. Huile essentielle romarin :**

Les échantillons de fonte ont été immergés pendant (2h, 4h, 6h, 24h) dans des solutions de Concentrations en inhibiteur (huile essentielle romarin) de (0.003g/l, 0.006g/l, 0.009g/l, 0.06g/l, 0.09g/l, 0.12g/l 0.15g/l)

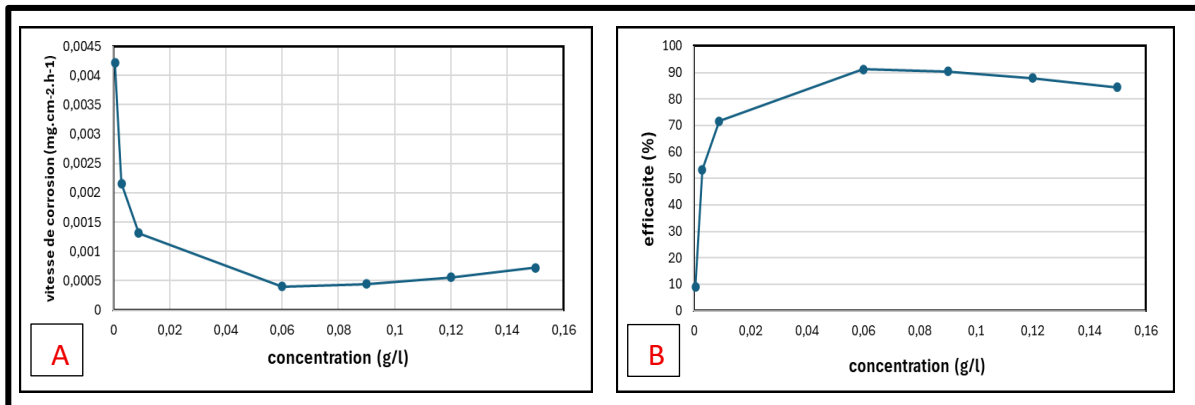
##### **IV.8.1.1. Optimisation de la concentration :**

Dans un premier temps, l'étude de l'efficacité de l'inhibiteur a été réalisée en fixant la durée d'immersion à 24 heures, tout en variant les concentrations de l'extrait utilisé. Cette étape a permis d'évaluer l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteur, et d'identifier la concentration optimale ayant présenté la meilleure efficacité inhibitrice. Sur la base de ces résultats, cette concentration a été retenue pour la suite de l'étude, afin d'approfondir l'analyse de son comportement au fil du temps.

Le tableau présente l'évolution de la vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) et d'efficacité en fonction de la concentration de l'huile de romarin (g/L) utilisée comme inhibiteur, après 24 heures d'immersion.

**Tableau 13** : l'évolution de la  $V_{\text{corr}}$  et d'efficacité ( $\mu$ ) en fonction de la concentration.

Temp d'émersion (h)	Concentration (g/l)	Vitesse de corrosion ( $\text{mg. cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )	L'efficacité inhibitrice (%)
24h	0,0006	0,00421634	8,91
	0,003	0,002161943	53,29
	0,009	0,001310208	71,69
	0,06	0,000406888	91,21
	0,09	0,00044581	90,36
	0,12	0,000557647	87,95
	0,15	0,000724483	84,34



**Figure 42** : l'évolution de la  $V_{\text{corr}}$  (A) et d'efficacité ( $\mu$ ) (B) en fonction de la concentration de l'extrait d'huile de romarin.

On observe une diminution significative de la vitesse de corrosion lorsque la concentration passe de 0,0006 g/L à 0,06 g/L, ce qui montre que l'huile de romarin agit efficacement comme inhibiteur de corrosion.

Donc on a choisi 0,009 g/L pour étudier l'effet du temps d'immersion, et ce choix est très pertinent pour plusieurs raisons :

- Cette concentration présente déjà une efficacité significative (71,69%), ce qui montre que l'huile de romarin commence à former un film protecteur efficace sur la surface de la fonte.

-Par rapport aux concentrations supérieures (0,06 à 0,15 g/L), 0,009 g/L est bien plus faible, ce qui est économiquement avantageux et réduit l'impact environnemental.

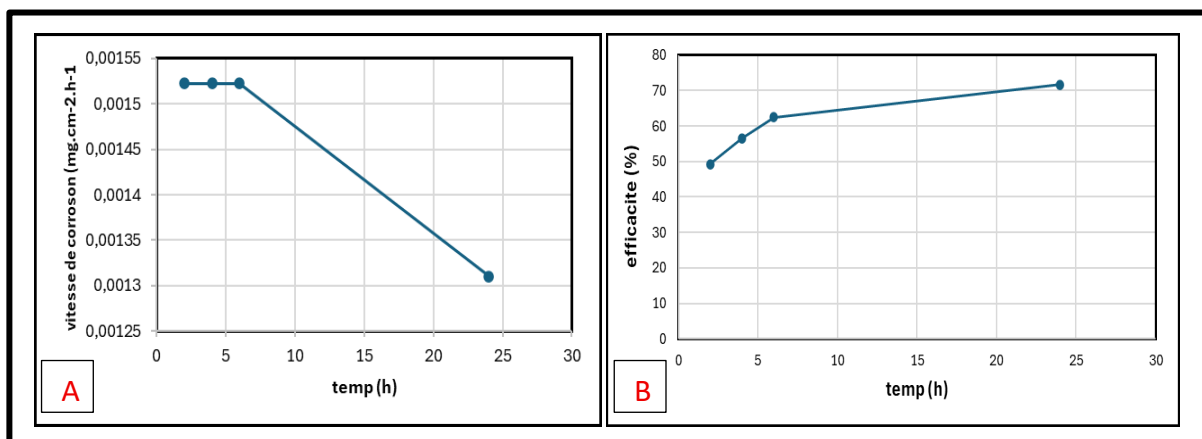
-Cette concentration se trouve dans la zone de transition de la courbe d'efficacité (montée rapide), ce qui est idéal pour suivre l'évolution de l'inhibition en fonction du temps.

#### IV.8.1.2. Optimisation du temps :

L'étude de l'effet du temps d'immersion sur l'efficacité inhibitrice a été réalisée en maintenant la concentration de l'inhibiteur à 0,009 g/L, tout en faisant varier la durée d'exposition (2 h, 4 h, 6 h, 24 h)

**Tableau 14** : l'évolution de la  $V_{corr}$  et d'efficacité ( $\mu$ ) en fonction de Temps.

Concentration (g/l)	Temps (h)	Vitesse de corrosion (mg.cm-2.h-1)	L'efficacité inhibitrice (%)
0,009	2	0,00152236	49,30
	4	0,00152236	56,54
	6	0,00152236	62,49
	24	0,001310208	71,69



**Figure 43** : l'évolution de la  $V_{corr}$  (A) et d'efficacité ( $\mu$ ) (B) en fonction du temps de l'extrait d'huile de romarin

On observe une augmentation progressive du taux d'inhibition ( $\mu$ ) avec le temps : il passe de 49,30 % à 2 h à 71,69 % à 24 h. Cela indique que l'inhibiteur agit de manière plus efficace lorsque le temps de contact avec le métal augmente.

La vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur ( $V_{inh}$ ) reste constante à ( $0,001522 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) pour les trois premières durées (2 h, 4 h, 6 h), ce qui montre une bonne stabilité de l'effet inhibiteur. À 24 h, une légère diminution de  $V_{inh}$  est observée ( $0,00131 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ), ce qui reflète une amélioration de l'inhibition avec le temps.

Ces résultats suggèrent que le temps joue un rôle important dans la performance de l'extrait en tant qu'inhibiteur. Plus le temps d'exposition est long, plus l'extrait a la possibilité de former une couche protectrice stable et efficace à la surface du métal, réduisant ainsi la vitesse de corrosion.

Voici une référence d'un mémoire ayant étudié l'efficacité inhibitrice de l'huile essentielle de romarin sur un autre métal, en utilisant la même méthode gravimétrique (perte de masse) pour évaluer la corrosion. Dans cette étude, les auteurs ont suivi l'inhibition de la corrosion de l'acier X60 dans un milieu acide (HCl 1 M) par l'huile de romarin. Les résultats ont montré que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'huile, pour se stabiliser à partir de 1,5 g/L, avec une efficacité inhibitrice maximale atteignant environ 81,197 % après 24 heures d'immersion. Cette étude présente ainsi des résultats comparables aux nôtres, tant sur le plan méthodologique que sur l'efficacité des extraits naturels testés.

#### **IV.8.2. Extrait hexanique de clou de pecan :**

Les échantillons de fonte ont été immergés pendant (2h, 4h, 6h, 24h) dans des solutions de Concentrations en inhibiteur (Extrait hexanique de clou de pecan) de (0,83mg/l, 1,66mg/l, 3,33mg/l, 6,66mg/l, 10mg/l)

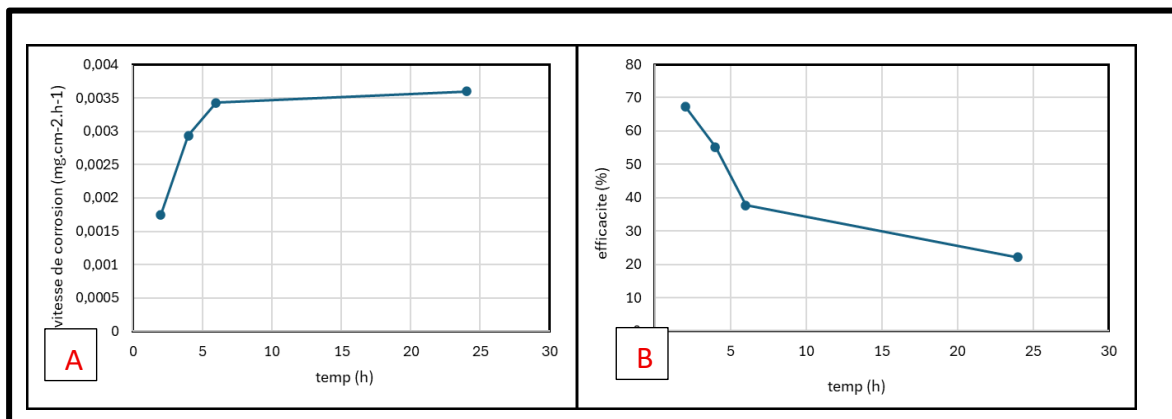
##### **IV.8.2.1. Optimisation de la concentration :**

Dans cette étape, l'étude a porté sur l'optimisation du temps d'exposition pour le deuxième inhibiteur naturel. La concentration a été fixée à 1,666 mg/L, et la durée d'immersion du métal dans le milieu corrosif a été variée. L'objectif était d'évaluer l'effet du temps sur l'efficacité inhibitrice et de déterminer la durée optimale à laquelle l'inhibiteur agit de façon la plus efficace. Cette analyse a permis d'identifier le temps

offrant la meilleure performance, qui a ensuite été utilisé pour étudier l'influence de la concentration, voir le Tableau 15

**Tableau 15** : l'évolution de la  $V_{corr}$  et d'efficacité ( $\mu$ ) en fonction de Temps.

Concentration (mg/l)	Temps (h)	Vitesse de corrosion (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	L'efficacité inhibitrice (%)
1,666	2	0,001750328	67,43
	4	0,002939574	55,15
	6	0,00343062	37,67
	24	0,003602413	22,18



**Figure 44** : l'évolution de la  $V_{corr}$  (A) et d'efficacité ( $\mu$ ) (B) en fonction du temps de l'extrait hexanique de clou de pecan

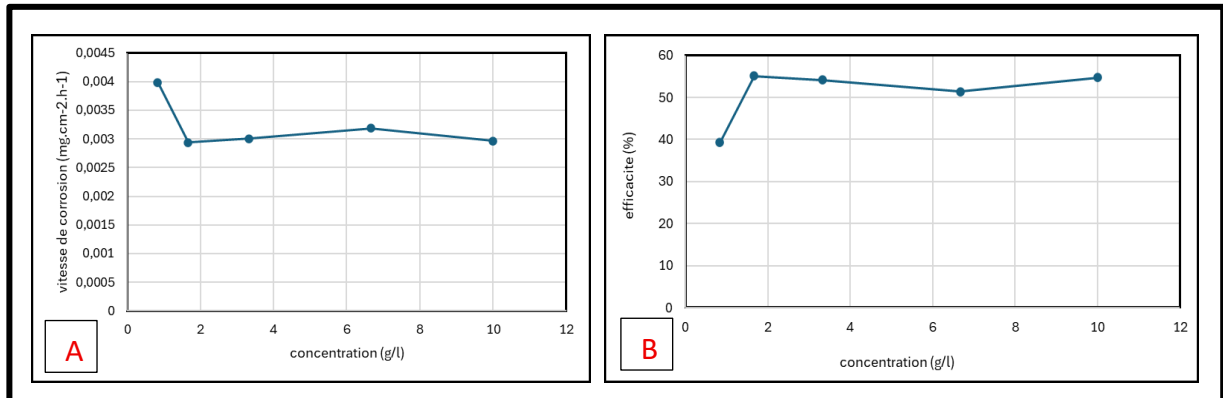
Les résultats montrent une diminution progressive de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation du temps d'immersion. L'efficacité maximale est atteinte à 2 heures avec 67,43 %, puis elle diminue à 55,15 % à 4 heures, 37,67 % à 6 heures, et atteint seulement 22,18 % après 24 heures. Cette évolution suggère que l'inhibiteur perd progressivement de son efficacité avec le temps, probablement en raison de la désorption du composé actif ou de sa dégradation dans le milieu. La meilleure performance est donc observée à 2 heures, mais une efficacité encore acceptable est maintenue jusqu'à 4 heures, ce qui justifie le choix de cette durée pour la deuxième série d'expériences

**IV.8.2.2. Optimisation du temps :**

Après avoir déterminé que la durée d’immersion de **4 heures** offrait la meilleure efficacité inhibitrice, cette valeur a été retenue pour étudier l’influence de la concentration de l’extrait. Plusieurs concentrations ont ainsi été testées à temps constant, afin de déterminer la concentration optimale à utiliser. Cette étape a permis d’étudier la relation entre la quantité d’inhibiteur présente dans le milieu corrosif et sa capacité à ralentir la corrosion du métal.

**Tableau 16 :** l’évolution de la  $V_{corr}$  et d’efficacité ( $\mu$ ) en fonction des concentrations

Temp d’émersion (h)	Concentration (mg/l)	Vitesse de corrosion ( $mg. cm^{-2}.h^{-1}$ )	L’efficacité inhibitrice (%)
4h	0,833333333	0,003983703	39,23
	1,666666667	0,002939574	55,15
	3,333333333	0,003003663	54,18
	6,666666667	0,003184713	51,41
	10	0,00296496	54,77



**Figure 45 :** l’évolution de la  $V_{corr}$  (A) et d’efficacité ( $\mu$ ) (B) en fonction de la concentration de l’extrait hexanique de clou de pecan

Lorsque le temps est maintenu à 4 heures, la variation de la concentration montre une influence significative sur l'efficacité de l'inhibition. La concentration de 1,666 mg/L offre la meilleure efficacité (55,15 %), légèrement supérieure à celle de 10 mg/L (54,77 %), ce qui suggère qu'une augmentation excessive de la concentration n'améliore pas nécessairement la performance. Une concentration trop faible (0,833 g/L) donne une efficacité réduite (39,23 %), tandis qu'une concentration moyenne de 3,333 mg/L affiche une efficacité comparable (54,18 %). Cela montre que la concentration optimale est autour de 1,666 mg/L, et qu'au-delà, l'effet tend à se stabiliser voire décroître, possiblement en raison de phénomènes de saturation de surface ou d'interactions entre molécules inhibitrices.

#### IV.8.3. Extrait d'acétate d'éthyle de pecan :

L'étude gravimétrique menée sur l'extrait acétate de clou de pécan n'a pas montré d'effet inhibiteur notable contre la corrosion. Au contraire, un dépôt métallique important a été observé visuellement sur la surface de l'échantillon métallique après immersion. Cette précipitation excessive pourrait être due à une interaction chimique entre les composés présents dans l'extrait et les ions métalliques en solution, favorisant ainsi une réaction secondaire plutôt qu'une protection du métal. Les calculs de perte de masse ont confirmé ce constat, avec des valeurs d'efficacité inhibitrice nulles, voire négatives, indiquant que l'extrait n'a pas ralenti la corrosion, et pourrait même l'avoir accentuée. Ce résultat suggère que l'extrait acétate de clou de pécan n'est pas adapté en tant qu'inhibiteur de corrosion dans les conditions expérimentales appliquées

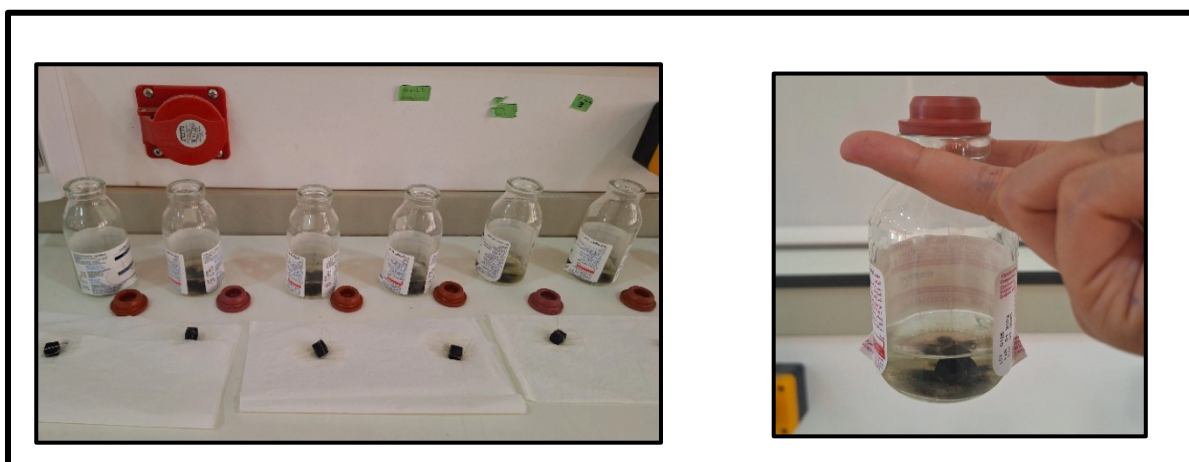


Figure 46 : dispositif expérimental de précipitation

De nombreuses recherches ont été consacrées à l'huile essentielle de romarin comme inhibiteur de corrosion écologique pour divers métaux et alliages. Parmi elles, Loto & Busari (2020) ont étudié l'huile de romarin (ROS) sur l'acier doux immergé dans un fluide de forage, en utilisant la polarisation potentiodynamique et la microscopie optique. Leurs résultats montrent que le ROS réduit le taux de corrosion de l'acier doux avec une efficacité d'inhibition moyenne supérieure à 90 %. Le ROS agit principalement comme inhibiteur anodique : les courbes de polarisation présentent une zone de passivation claire, signe d'un recouvrement quasi total de la surface. Les micrographies optiques de l'acier protégé par le ROS sont nettement plus lisses que celles du témoin non protégé, dont la surface est fortement dégradée par des piqûres et des sillons. [54]

Plus récemment, Jahdaly (2023) a examiné un extrait de *Rosmarinus officinalis* (ROE) dans l'acide nitrique 1 M par perte de masse (ML), spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et polarisation potentiodynamique (PDP). Les essais ML ont montré que le ROE protège le cuivre avec une efficacité d'inhibition atteignant 77 % à 25 °C, augmentant avec la concentration de l'inhibiteur. Des expériences complémentaires en fonction de la température ont révélé que la physisorption s'accroît lorsque la température augmente, entraînant une baisse concomitante de l'efficacité d'inhibition. [55]

D'autre part, le travail présenté par Ouafi Loubna (2018), consacré à l'inhibition de la corrosion de l'acier X60 par l'huile essentielle de romarin dans une solution de HCl 1 M, confirme la tendance observée ci-dessus. Les essais de perte de masse montrent que la vitesse de corrosion décroît avec l'augmentation de la concentration en huile jusqu'à se stabiliser à partir de 1,5 g L<sup>-1</sup>. L'efficacité inhibitrice atteint alors une valeur maximale d'environ 81,2 % après 24 h d'immersion. [49]

## *Conclusion générale*

Ce travail a porté sur l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de deux extraits naturels l'huile essentielle de romarin et l'extrait hexanique de clou de noix de pécan dans la protection de la fonte contre la corrosion en milieu acide.

L'étude a été réalisée par la méthode gravimétrique (perte de masse) en faisant varier la concentration et le temps d'immersion, afin de déterminer les conditions optimales d'efficacité.

Pour l'huile essentielle de romarin, l'expérience a commencé par la variation des concentrations à temps fixe (24 heures). L'efficacité inhibitrice maximale a été obtenue à la concentration de 0,009 g/L, avec une efficacité de 71,69 %. Cette concentration optimale a ensuite été utilisée pour évaluer l'effet du temps d'exposition, confirmant une stabilité et une amélioration de l'efficacité avec l'augmentation du temps.

Pour l'extrait hexanique de clou de noix de pécan, la stratégie inverse a été adoptée : une concentration fixe de 1,666 mg/L a été testée à différents temps d'immersion. Le meilleur résultat a été enregistré à 4 heures, avec une efficacité inhibitrice de 55,15 %. Ce temps optimal a ensuite servi à étudier l'effet de différentes concentrations sur l'efficacité.

En complément, des tests antioxydants (DPPH, FRAP, CUPRAC) ont été réalisés afin d'évaluer l'activité antiradicalaire des extraits. Les résultats obtenus appuient l'idée que la richesse en composés antioxydants est liée au pouvoir anticorrosion observé.

En conclusion, l'huile de romarin a montré une efficacité supérieure à plus faible concentration que l'extrait de clou de pécan, ce qui confirme le potentiel des extraits naturels comme inhibiteurs de corrosion verts et durables.

## *Les Références*

- [1] Raja PB, Sethuraman MG. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review. *Materials Letters*. 2008 ;62(1) :113–116.
- [2] Abdel-Gaber AM, Abd-El-Nabey BA, Sidahmed IM, El-Zayady AM, Saadawy M. Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. *Corrosion Science*. 2006 ;48(9) :2765–2779.
- [3] Quraishi MA, Ebenso EE, et al. Green corrosion inhibitors : An overview. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2012, 3(1), Article number : 31.
- [4] Verma C, Ebenso EE, Quraishi MA. A review on green corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid. *Journal of Molecular Liquids*, 2015 ; 212 : 209–218.
- [5] Aliouali.A; etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans Différents milieux.thèse de doctorat.université de Batna2.
- [6] Habchi.A;etude de l'effet de la temperature sur la corrosion de l'acier xc52 En presence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu h2so4 20%. Master academique.université Kasdi Merbah Ouargla.2013
- [7] Saadoune.S ; synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels :application à la corrosion des aciers de construction.master,université Frhat Abbas Setif.2010.
- [8] Gharbi.K ; etude de corrosion et protection des équipements de production Du gaz brut à hassi r'mel.master ; université Kasdi Merbah Ouargla.2015
- [9] (Fontana, M.G. (1986). *Corrosion Engineering* (3rd ed.). McGraw Hill. (Chapitre 3 - Dry Oxydation)
- [10] (Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2008). *Corrosion and Corrosion Control* (4th ed.). Wiley. (Chapitre 2 - Electrochemical Principles of Corrosion)
- [11] Videla, H. A. (1996). *Manual of Biocorrosion*. CRC Press. (Chapitre1-Microorganisms and Corrosion)
- [12] "Forms of Corrosion" (NASA Kennedy Space Center)

- [13] Elbakouri.H ; etude de l'ihibition de la corosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique.mémoire de diplôme d'études supérieures approfondie,université Mohamed Premier Ouajda.2000.
- [14] Mohamed.C; etude de la tenue à la corrosion de l'acier n80 et évaluation De l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion.master. Université Mohamed Khider.Biskra.2010
- [15] El Boukili.A ; contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion de L'acier doux c38 en milieu chlorhydrique molaire par un dérivé de la mercaptobenzimidazole.master, université Sidi Mohammed Ben Abdellah Fès.2015
- [16] L. Sail, F. Ghomari, A. Khelidj 1, A. Bezzar, O. Benali ; la perte de masse Dans l'inhibition de la corrosion d'un acier.université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algérie, Lebanese science journal, vol. 14, no. 1, 2013
- [17] Mounim.L ; synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide.thèse de doctorat.université des sciences et technologies de Lille. 2005
- [18] Wikipedia – Cast iron
- [19] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2014). *Materials Science and Engineering : An Introduction* (9th ed.). John Wiley & Sons.
- [20] Raja, P. B., & Sethuraman, M. G. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review. *Materials Letters*, 62(1), 113–116
- [21] Labbani, A. (2021). *Biochimie végétale – Métabolisme secondaire*. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- [22] Khoddami, A., Wilkes, M. A., & Roberts, T. H. (2013). Techniques for analysis of plant phenolic compounds. *Molecules*, 18(2), 2328–2375.
- [23] Cheynier, V. (2012). *Phenolic compounds : From plants to foods*. *Phytochemistry Reviews*
- [24] rong tsao (2010) *chemistry and biochemistry of dietary polyphenols*.
- [25] Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., & Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils – A review. *Food and Chemical Toxicology*, 46(2), 446–475

- [26] Samir H. (2009), Mise en évidence des huiles essentielles contenues dans les plantes *Pituranthos scoparius* et *Rhantherium adpressum* de la région de Ghardaïa, Ouargla : mémoire de magister
- [27] Cavalli J. F. (2002) Caractérisation par CPG/IK, CPG/SMet RMNdu carbone-13 d'huiles essentielles, madagascar : Université de Corse Pascal Paoli.
- [28] Prof. MERGHEM R, Valorisation des substances Végétales, Université Constantine 1. Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie,page 6
- [29] Handa, S. Aperçu des techniques d'extraction des plantes médicinales et aromatiques. *Extr. Technol. Med. Plantes aromatiques* 2008, 1, 50-52. Zhang, QW. ; Lin, LG. ; Ye, W.-C. Techniques d'extraction et d'isolement de produits naturels : 52. Une revue complète. *Chin. Med.* 2018, 13, 20
- [30] Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., & Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils – A review. *Food and Chemical Toxicology*, 46(2), 446–475.
- [31] Boutekedjiret, C., Bentahar, F., Belabbes, R., & Bessiere, J. M. (2003). Extraction of rosemary essential oil by steam distillation and hydrodistillation. *Flavour and Fragrance Journal*, 18(6), 481–484
- [32] Pham, H. ; Nguyen, V. ; Vuong, Q. ; Bowyer, M. ; Scarlett, C. Effet des solvants d'extraction et des méthodes de séchage sur les propriétés physicochimiques et antioxydantes d'*Helicteres hirsuta* Lour. Feuilles. *Technologies* 2015, 3, 285-301
- [33] Besombes, C. (2008) Thèse de Doctorat : Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermomécanique d'herbes aromatiques, Applications généralisées. Université de La Rochelle. France.
- [34] Bouras, M. (2018) Thèse de Doctorat : Évaluation de l'activité antibactérienne des extraits de certaines plantes de l'est algérien sur des souches résistantes aux antibiotiques. Université Badji mokhtar-annaba.Algérie.
- [35] Zenasni Leila. (2014) Thèse de doctorat : Etude du polymorphisme chimique des huiles essentielles de *Thymus satureioides* Coss et d'*Origanum compactum* Benth gu genre *Nepta* et évaluation de leur propriété antibactérienne. Université Mohammed-Agdal, Rebat. Maroc
- [36] Zuzarte, M., & Salgueiro, L. (2015). Essential oils chemistry. In A. Baser & G. Buchbauer (Eds.), *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications* (2nd ed., pp. 307–340

[37] Wikipedia – romarin

[38] Henrich, et Al. ethnobotany and flavonoids-potent and versatile (2006)

[39] Elamri, J, Elbadaoui, K, Zair, T, bouharb, H, chakir, S et Alaoui, T. I, (2014). Étude de l'activité antibactérienne des huiles essentielles de *Teucrium capitatum* L et l'extrait de *Silène vulgaris* sur différentes souches testées. *Journal of Applied Biosciences* 82 :7481– 7492. Laboratoire de l'Environnement et santé. Laboratoire de Chimie des Molécules Bioactives et l'Environnement. Faculté des Sciences. Université Moulay Ismail. BP 11201. Zitoune. Meknès. Maroc. 1997–5902

[40] Wells, L., & Conner, P. J. (2018). Pecan (*Carya illinoensis*). In M. L. Badenes & D. H. Byrne (Eds.), *Fruit Breeding* (pp. 845–869). Springer.

[41] Wikipedia – pecan

[42] Venkatachalam, M., Kshirsagar, H. H., Seeram, N. P., Heber, D., Thompson, T. E., Roux, K. H., & Sathe, S. K. (2007). Biochemical composition and immunological comparison of select pecan (*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch) cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(24), 9899–9907

[43] Saadaoui, E., Taha, S., & Wannes, W. A. (2022). Pecan (*Carya illinoensis*): A comprehensive review on its nutritional, phytochemical, medicinal, and industrial importance. *Journal of Food Biochemistry*, 46(5), e14118

[44] (Boizot et Charpentier, Méthode rapide d'évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d'un arbre forestier ,January 2006

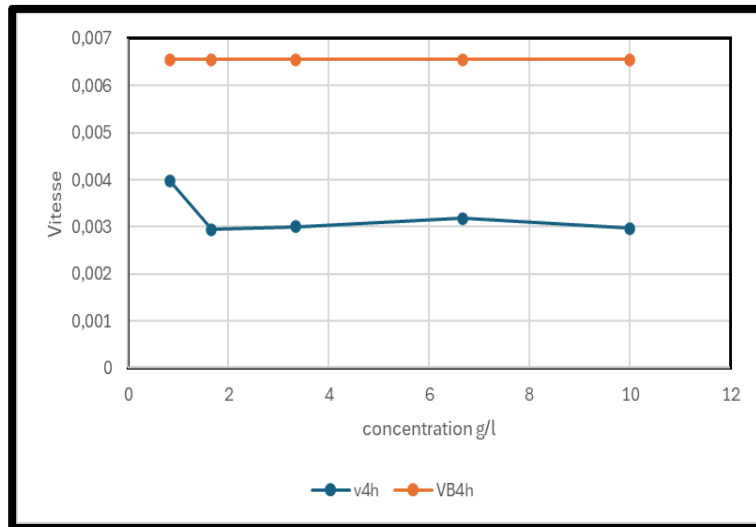
[45] Kedare & Singh (2011) — Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *J. Food Sci. Technol.* 48 :412–422.

[46] Benzie, I. F. F., & Strain, J. J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power” : The FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239(1), 70–76.

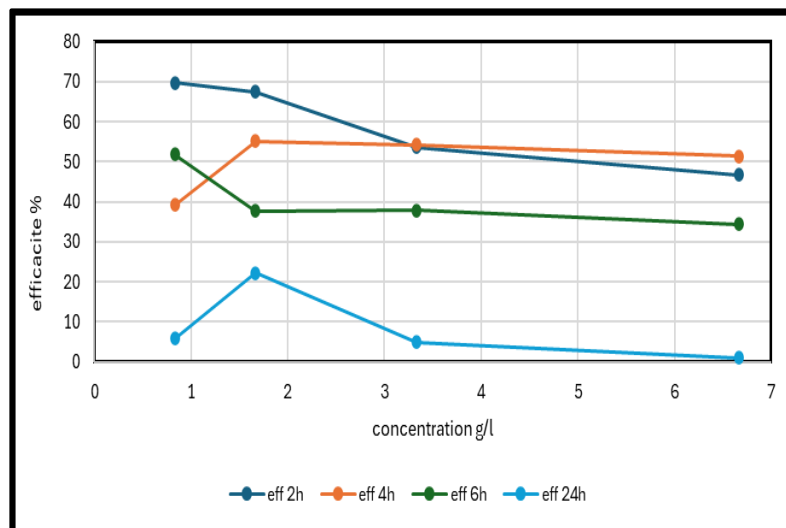
[47] Apak, R., Güçlü, K., Özyürek, M., & Karademir, S. E. (2004). Novel total antioxidant capacity index for dietary polyphenols and vitamins C and E, using their cupric ion reducing capability in the presence of neocuproine: CUPRAC method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(26), 7970–7981

- [48] Bentrach, H., Rahali, Y., & Chala, A. (2014). Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl by *Opuntia* extract. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 50(3), 371
- [49] OUAFI LOUBNA. (2018). Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X60 en milieux acides HCl par l'huile essentielle de romarin. Université Med Khider Biskra.
- [50] Laihemdi et al. (2024) – Inhibition of corrosion of an aluminum alloy by rosemary and eucalyptus extracted oils in 1 M HCl medium : an experimental and theoretical study DOI : 10.1007/s11356-023-30800-5
- [51] Velázquez- González et al. (2014) – Use of *Rosmarinus officinalis* as green corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> DOI : 10.4236/ajac.2014.52009
- [52] Evaluation of *Rosmarinus officinalis* L. Oil as an Eco- Friendly corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution (publié via ACS Omega) DOI : 10.1021/acsomega.2c00540
- [53] Pinheiro do Prado, A. C., Monalise Aragão, A., Fett, R., & Block, J. M. (2009). Antioxidant Properties of Pecan Nut [*Carya illinoensis* (Wangenh.) C. Koch] Shell Infusion. *Grasas y Aceites*, 60(4), 330–335. <https://doi.org/10.3989/gya.107708>
- [54] Loto, R. T., & Busari, A. (2020). Inhibition effect of rosemary oil on mild steel corrosion in a water-based petrochemical drilling fluid. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 770(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/770/1/012046>
- [55] Jahdaly, B. A. A. (2023). *Rosmarinus officinalis* extract as eco-friendly corrosion inhibitor for copper in 1 M nitric acid solution : Experimental and theoretical studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(1). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104411>

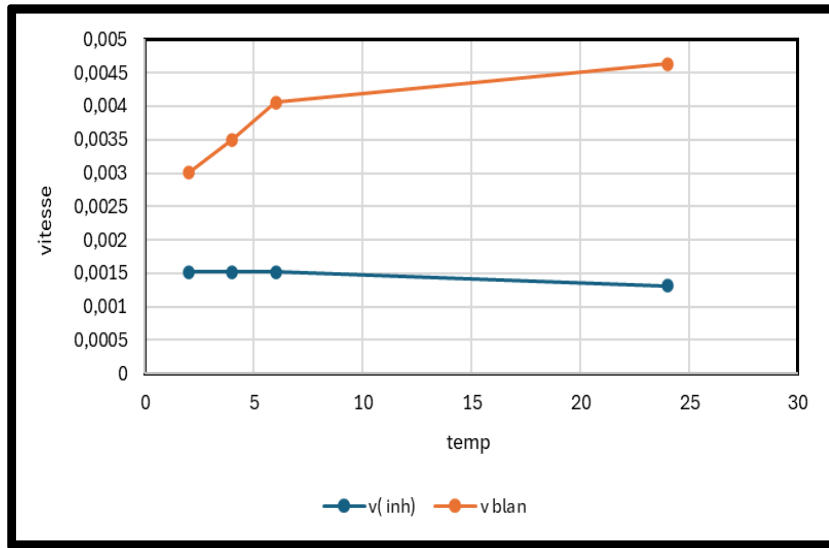
# Annex



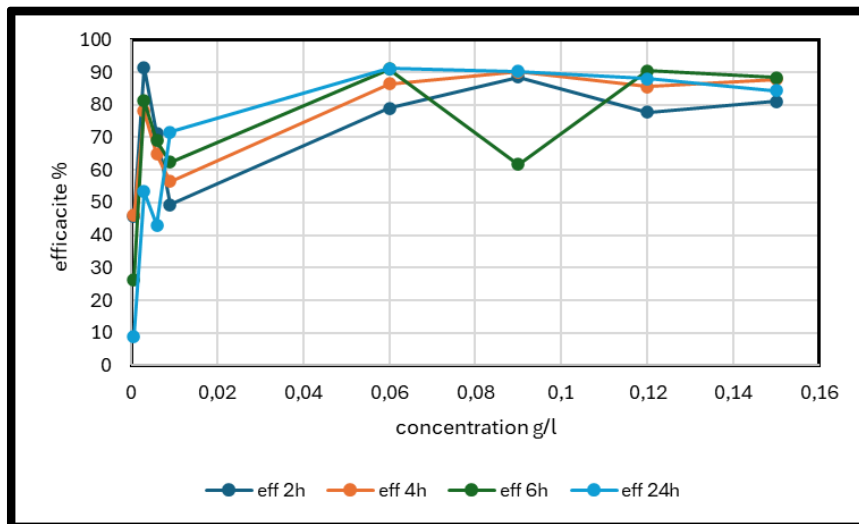
**Figure I :** l'évaluation de vitesse (avec et sans inhibiteur) dans différentes concentration (extrait hexanique de l'écale de pecan)



**Figure II :** l'évaluation d'efficacité d'inhibiteur (extrait hexanique de l'écale de pecan)



**Figure III** : l'évaluation de vitesse avec et sans inhibiteur dans différentes temp (huile essentielle de romarin)



**Figure IV** : l'évaluation d'efficacité d'inhibiteur (huile essentielle de romarin)

## Abstract

This study explores the use of ecological natural extracts as corrosion inhibitors for cast iron in acidic environments. Two plant-derived inhibitors—rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) and pecan husks (*Carya illinoensis*) harvested in the Laghouat region (Algeria)—were evaluated. Phenolic compounds were extracted by ultrasound, while rosemary essential oil was isolated by hydrodistillation using a Clevenger apparatus. The oil was characterized by GC–MS, and total phenolic and flavonoid contents were determined spectrophotometrically. Antioxidant activity was assessed in vitro using DPPH radical scavenging assays and reducing power assays (FRAP and CUPRAC). Antimicrobial activity was evaluated on the essential oil and ethyl acetate fractions of the phenolic extracts. The aqueous extract showed the highest contents of phenols and flavonoids, followed by the ethyl acetate and hexane fractions. GC–MS analysis identified 45 compounds in rosemary essential oil, representing 51.72% of the total composition ; oxygenated monoterpenes dominated (40%), followed by hydrocarbon monoterpenes (26.66%). The main constituents were  $\alpha$ -pinene (33.71%), camphor (15.18%), linalool, borneol, and D-limonene. All extracts showed notable biological activity, especially the ethyl acetate fractions of both plants. In contrast, only rosemary essential oil and the hexane fraction of pecan husk extract demonstrated significant anticorrosive activity. Rosemary oil achieved a maximum efficiency of 71.69% at 0.009 g/L after 24 h, while the hexane fraction of pecan husks reached 55.15% at 1.666 mg/L after 4 h. These results highlight the potential of plant extracts as green corrosion inhibitors and constitute the first study reporting the use of pecan hulls, an agro-food residue, for this purpose.

**Keywords :** Corrosion inhibition ; Cast iron; Rosemary essential oil; Pecan husk extract; Green inhibitors; Phenolic compounds

## ملخص

تستكشف هذه الدراسة استخدام المستخلصات الطبيعية البيئية كمثبطات لتآكل الحديد الزهر في البيئات الحمضية. قُيِّمَ مَثْبُطَانِ مَشْتَقَانِ مِنَ النَّبَاتَاتِ، وَهُمَا إِكْلِيلُ الْجَبَلِ (*Rosmarinus officinalis L.*) وَقَشُورُ الْبِقَانِ (*Carya illinoensis*)، وَاللَّذَانِ جُمْعًا فِي مَنطِقَةِ الْأَعْوَابِ (الجزائر). اسْتُخْلِصَتِ الْمَرْكَبَاتُ الْفِينُولِيَّةُ بِالْمَوْجَاتِ فَوْقَ الصَّوْتِيَّةِ، بَيْنَمَا عُرِّلَ زَيْتُ إِكْلِيلِ الْجَبَلِ الْعَطْرِيِّ بِالتَّقْطِيرِ الْمَائِيِّ بِاسْتِخْدَامِ جِهَازِ كَلِيفِنْجَرٍ. وُصِفَ الزَيْتُ بِاسْتِخْدَامِ كْرُومَاتُوغْرَافِيَا الْغَازِ-مَطْيَافِ الْكِنْتَلَةِ (GC-MS)، وَحُدِدَتِ مَحْتَوِيَّاتُهُ الْفِينُولِيَّةُ وَالْفَلَاوُونُوَيْدِيَّةُ الْكَلِيَّةُ بِاسْتِخْدَامِ مَطْيَافِيَّةٍ ضَوْئِيَّةٍ. قُيِّمَ النِّشَاطُ الْمَضَادُّ لِلْأَكْسِدَةِ فِي الْمَخْتَبِرِ بِاسْتِخْدَامِ اخْتِبَارَاتِ إِزَالَةِ الْجَذُورِ الْحَرَّةِ DPPH وَاخْتِبَارَاتِ الْقُدْرَةِ الْمَخْتَزَلَةِ FRAP وَ CUPRAC كَمَا قُيِّمَ النِّشَاطُ الْمَضَادُّ لِلْمِيكْرُوبَاتِ عَلَى الزَيْتِ الْعَطْرِيِّ وَكُسُورِ أُسَيْتَاتِ الْإِيثِيلِ فِي الْمَسْتَخْلَصَاتِ الْفِينُولِيَّةِ. أَظْهَرَ الْمَسْتَخْلَصُ الْمَائِيُّ أَعْلَى مَحْتَوَى مِنَ الْفِينُولَاتِ وَالْفَلَاوُونُوَيْدَاتِ، يَلِيهِ كُسُورُ أُسَيْتَاتِ الْإِيثِيلِ وَالْهَكْسَانَ. وَحُدِدَ تَحْلِيلُ كْرُومَاتُوغْرَافِيَا الْغَازِ-مَطْيَافِ الْكِنْتَلَةِ 45 مَرْكَبًا فِي زَيْتِ إِكْلِيلِ الْجَبَلِ الْعَطْرِيِّ، تَمَثَّلُ 51.72% مِنَ التَّرْكِيبِ الْكَلِيِّ؛ غَلِبَتْ عَلَيْهَا التَّرْبِينَاتُ الْأَحَادِيَّةُ الْمُؤَكَّدَةُ (40%)، تَلِيهَا التَّرْبِينَاتُ الْأَحَادِيَّةُ الْهَيْدْرُوكَرْبُونِيَّةُ (26.66%). وَكَانَتِ الْمَكُونَاتُ الرَّئِيسِيَّةُ هِيَ أَلْفَا-بِينِينِ (33.71%)، وَالْكَافُورُ (15.18%)، وَاللِينَالُولُ، وَالْبُورْنِيُولُ، وَ-D-لِيمُونِينِ. وَأَظْهَرَتِ جَمِيعُ الْمَسْتَخْلَصَاتِ نَشَاطًا بِيُولُوجِيًّا مَلْحُوظًا، وَخَاصَّةً كُسُورِ أُسَيْتَاتِ الْإِيثِيلِ فِي كَلَا النَّبَاتَيْنِ. فِي الْمَقَابِلِ، أَظْهَرَ زَيْتُ إِكْلِيلِ الْجَبَلِ الْعَطْرِيِّ وَجِزءَ الْهَكْسَانَ فِي مَسْتَخْلَصِ قَشْرِ الْبِقَانِ فَقط نَشَاطًا مَضَادًّا لِلتَّآكَلِ مَلْحُوظًا. حَقَّقَ زَيْتُ إِكْلِيلِ الْجَبَلِ كِفَاءةً قَصُوى بَلَّغَتْ 71.69% عِنْدَ تَرْكِيْزِ 0.009 غ/ل بَعْدَ 24 سَاعَةٍ، بَيْنَمَا وَصَلَ تَرْكِيْزُ الْهَكْسَانَ فِي قَشُورِ الْبِقَانِ إِلَى 55.15% عِنْدَ تَرْكِيْزِ 1.666 مِغ/ل بَعْدَ 4 سَاعَاتٍ. تُبْرَزُ هَذِهِ النِّتَائِجُ إِمْكَانَاتِ الْمَسْتَخْلَصَاتِ النَّبَاتِيَّةِ كَمَثْبُطَاتٍ لِلتَّآكَلِ الْأَخْضَرِ، وَتُمَثِّلُ أَوَّلَ دِرَاسَةٍ تُشِيرُ إِلَى اسْتِخْدَامِ قَشُورِ الْبِقَانِ، وَهِيَ مِنْ بَقَايَا الْأَغْذِيَّةِ الزَّرَاعِيَّةِ، لِهَذَا الْغَرَضِ.

**الكلمات المفتاحية:** تثبيط التآكل؛ الحديد الزهر؛ زيت إكليل الجبل العطري؛ مستخلص قشور البقان؛ مثبطات التآكل الأخضر؛ المركبات الفينولية