



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR De SAÏDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

Chimie inorganique et environnement

Thème :

***L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone
par
les huiles essentielles en milieu acide sulfurique***

Présenté par

✱ **M^r ALLAM MOHAMED**

Soutenu le 22 JUIN 2017 devant la commission du jury :

Présidente	Mr. M. Makhloufia	Maître de conférences « B »	Université de Saida
Examineur	M ^r H.B.Ouici	Maître Conférences « A »	Université de Saida
Examineur	M ^r A. Benhelima	Maître de conférences « B »	Université de Saida
Encadreur	M ^r N. GHALI	Maître de conférences « A »	Université de Saida

Année universitaire 2016/2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ الْمَوَدَّعَةَ
وَالْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ الْمَوَدَّعَةَ
وَالْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ الْمَوَدَّعَةَ

Résumé :

Ce travail porte une inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide H_2SO_4 1N par l'huile essentielle de la plante Pistacia.

Dans la première partie du travail comporte deux axes : le premier axe a été consacré à l'isolement des métabolites secondaires de la plante de Pistacia par les tests phytochimiques. Le screening phytochimique de l'extrait de cette plante a révélé la présence de plusieurs familles chimiques telles que les Alcaloïdes, les flavonoïdes, les tannins, les stérols et terpènes.

Le deuxième axe, nous avons étudiée l'effet de l'addition de l'huile de Pistacia sur la corrosion d'un acier au carbone en milieu H_2SO_4 1N en utilisant la méthode gravimétrique. Les résultats obtenus ont été montré que la vitesse de corrosion diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de l'huile de Pistacia, et elle se stabilise à une concentration de 2,5 g/l. A cet effet l'efficacité inhibitrice de la corrosion atteint une valeur maximale d'environ 52,5 % à $t_{im} = 2h$. Les résultats montrent aussi que l'augmentation de la température accélère le processus de corrosion et détruit la couche formée. Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} , ΔS_{ads}) confirment que l'adsorption de physisorption de l'huile de Pistacia sur la surface métallique.

Mots clés : Corrosion, acier C38, huile essentielle, phytochimique, Pistacia.

Abstract:

This work inhibits the corrosion of C38 steel in an acid medium H_2SO_4 1N by the essential oil of the plant Pistacia.

In the first part of the work there are two axes: the first axis has been devoted to the isolation of the secondary metabolites of the Pistacia plant by phytochemical tests. The phytochemical screening of the extract of this plant revealed the presence of several chemical families such as alkaloids, flavonoids, tannins, sterols and terpenes.

The second axis studied the effect of the addition of Pistacia oil on the corrosion of a carbon steel in 1N H_2SO_4 medium using the gravimetric method. The results obtained have shown that the rate of corrosion decreases as the concentration of

Pistacia oil stabilizes at a concentration of 2.5 g / l. For this purpose, the corrosion inhibiting efficiency reaches a maximum value of about 52.5 % for in $t_{im}=2h$. The results also show that the increase in temperature accelerates the Corrosion process and destroys the formed layer. The values of the thermodynamic parameters obtained (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} , ΔS_{ads}) confirm the Chemical adsorption of the Pistacia oil on the metal surface.

Key words: Corrosion, C38 steel, essential oil, phytochemical, Pistacia.

ملخص

هذا العمل يحول دون تآكل الصلب C38 في $H_2SO_4 1N$ المتوسطة حمض من الزيت العطري للنبات البطم.

في الجزء الأول من العمل هناك محورين: لقد-خصص المحور الأول إلى العزل من المركبات الثانوية للنبات البطم عن طريق اختبارات الكيمياء النباتي. فحص الكيمياء النباتي من مستخلص من هذا النبات كشفت وجود العديد من العائلات الكيميائية مثل قلويدات، الفلافونويد والعفص والجامدة وتربين.

المحور الثاني دراسة تأثير إضافة زيت البطم على تآكل الفولاذ الكربون في $H_2SO_4 1N$ المتوسطة باستخدام طريقة الجاذبية. يقلل من النتائج التي تم الحصول عليها و-أظهرت كيو جنيه سعر الصرف دي التآكل كما تركيز النفط البطم يستقر عند تركيز 2.5 جم / لتر. لهذا الغرض، وتآكل تثبيط كفاءة يصل الحد الأقصى لقيمة ما يقرب من 52,5% لفترة الغمر هو (2h). عرض النتائج توضح ان زيادة في درجة الحرارة يسرع عملية التآكل ويدمر طبقة تشكيلها. وأكدت قيم المعلمات الحرارية التي يتم الحصول عليها (ΔS_{ads} ، ΔH_{ads} ، ΔG_{ads}) الامتزاز الكيميائي للنفط الفستق على سطح المعدن.

الكلمات الرئيسية: تآكل الصلب C38، الزيت الأساسي، التحليل الكيميائي ، البطم .

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie, de l'université Dr Tahar Moulay.

Nous tenons à remercier tous les responsables de ce Laboratoire en collaboration avec les agents du magasin des produits chimiques et le magasin de verrerie.

Je tiens à remercier tout d'abord mon encadreur, M^R GHALI NOUREDINE, pour la direction de ce travail, Je remercie d'avoir mis à mon disposition son temps et sa compétence.

Je tiens à remercier Monsieur le vis doyen : KAID MHAMED.

Nous remercions vivement Dr M. Makhloufia enseignant à l'université Dr Tahar Moulay de Saida, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Nous remercions également les membres de jury examinateurs : Dr H. B. OUICI, et Dr.A.Benhelima pour avoir accepté de juger notre travail de mémoire.

Nous remercions vivement tous les enseignants de faculté des sciences qui nous ont encadrés durant notre cycle de formation.

A tous les membres de jury pour leurs critiques, remarques et contribution à l'amélioration de la qualité de ce travail.

Je remercie mes collègues

*Je remercie toutes les personnes qui de près ou de loin
Elles sont nombreuses pour être toutes citées mais
pas assez pour être oubliées ou remerciées pour toute l'aide et le soutien qu'elles m'ont
apporté.*

Merci à toutes et à tous

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A mes parents
À ma femme qui a toujours été à mes côtés*

*A mes chers enfants :
(Saâd abdessamed, Oussama abdelhakim, Mohamed abdelkhalek)
A ma chère fille Alaâ salsabile*

À tous mes frères et sœurs, ainsi que leurs enfants

*À tous mes amis et collègues
À tous les étudiants de la promotion 2016/2017*

*A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuertoujours veillé
sur moi,*

*A mes amis
(LAKHACHE Mohamed Elhadi, MOHAMEDI Berezoug, AMEUR Abdelkader,
SAHMI Abdelghani).*

A Monsieur le directeur : KADARI Elhadj Miloud.

A Monsieur le directeur CHADLI MOUSSA

A mes amis M^r LAKHACHE BEN OMRAN

Et M^r AOUADJI OUSSAMA

A tous ceux que j'aime

Liste des figure

Figure 1 corrosion en milieu aéré [9].....	6
Figure 2 Corrosion générale(rouille) d'une pièce en acier[11]	6
Figure 3 Représentation schématique d'une pile de corrosion [11]	7
Figure 4 : corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze [11]	7
Figure 5 :Corrosion par piqures d'un acier inoxydable 11].....	8
Figure 6 : Corrosion inter granulaire d'un inox par HCL [11]	8
Figure 7 :Corrosion -érosion dans une zone turbulente [11].....	9
Figure 8 :Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion [11].....	9
Figure 9 : Fissures de CSC [11]	9
Figure 10 : Classement des inhibiteurs de corrosion	12
Figure 11 Quelques inhibiteurs organiques de corrosion.....	12
Figure 12 Formule générale des dithole-1,2 thiones-3	13
Figure 13 : Distribution géographique de genre Pistacia dans le monde entier	22
Figure 14 : Image de pistacia lentiscus :Arbuste	23
Figure 15 :Image Branche et feuilles de Pistacia lentiscus	24
Figure 16 : Fruites de Pistacia	24
Figure 17 :(A,B,C,D) Représentation des fleurs[A], [B,C] et le mastic [D] de pistacia lentiscus.....	26
Figure 18 : Structure chimique Cis-1,4-poly- β -myrcène(van den berg et coll 1998).....	27
Figure 19 : Différents types de squelettes de tritépenoides présentant dans la résine de mastic de pistacia lentiscus.	28
Figure 20 : Différents triterpenoides de mastic de pistacia lentiscus.....	29
Figure 21 : Différents triterpenoides de mastic de Pistacia lentiscus.....	30
Figure 22 : Structures chimiques des anthocyanes de fruites de Pistacia lentiscus	31
Figure 23 : Structures chimiques des polyphénols de fruites de Pistacialentiscus	32
Figure 24 : Structures chimiques des glycosides de flavanol dans les Feuilles de Pistacia lentiscus	33
Figure 25 structure de l'acide phénolique.....	38
Figure 26 Structure de flavonoïde	38
Figure 27 Les classes des flavonoïdes	39
Figure 28 structures chimique de tanin condensé et tanin hydrolysable.....	40
Figure 29 structures de morphines et codéine	40
Figure 30 : Structure de l'isoprène (HINIGER,2011).	41
Figure 31 :Dispositif utilisé pour l'hydro-stillation des feuilles de la plante de Pistacia	46
Figure 32 : Huile essentielle de Pistacia.	47
Figure 33 : Plantes de Pistacia séchée et broyée.....	48

Liste des figure

Figure 34 Etapes de la préparation de l'extraï de plante de Pistacia par la méthodes d'infusion.	49
Figure 35 Mise en évidence des stéroles et terpènes.	50
Figure 36 : Mise en évidence des tanins.	50
Figure 37 : Mise en évidence des Alcaloides par réactif Mayer.....	51
Figure 38 Mise en évidence des Alcoloides par réactif Wagner.	52
Figure 39 Mise en évidence des saponines.	52
Figure 40 : Mise en évidence les flavanones et les flavanols.	53
Figure 41 : Dispositif experimental de corrosion.	55
Figure 42 :Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier a differents concentration de l'huile essentielle de pistacia et a differents temps d'immersion.	57
Figure 43 :Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile essentielle de pistacia a differents temps d'immersion.	58
Figure 44 : Isotherme d'adsorption de langmuir (C_{inh}/θ en fonction C_{inh}) de l'huile essentielle de pistacia.....	60
Figure 45 :Variation de la vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile essentielle de pistacia (2,5 g/l) en fonction de temperature du milieu H ₂ SO ₄	62
Figure 46 : Courbe d'Arrhenius de log (V_{corr}) en fonction de la température du milieu sans l'huile essentielle de pistacia.	63
Figure 47 :Courbe d' Arrhenius de log (V_{corr}) en fonction de la température du milieu avec l'huile essentielle de pistacia.	64
Figure 48 Courbe de ln (V_{corr}) en fonction ($1/T$) de l'acier immergie dans la solution H ₂ SO ₄ 1N pendant (4h,6h) sans l'ajout de l'huile essentielle.	66
Figure 49 :Courbe de ln (V_{cor}/T) en fonction ($1/T$) de l'acier immergé dans la solution H ₂ SO ₄ 1N pendant(4h ,6h) avec l'ajout d'huile essentielle (2.5g/L).....	66

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Facteurs de corrosion.....	10
Tableau 2 :Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.....	16
Tableau 3 :Calibrage photochimiques de l'extrait de la plante de Pistacia.....	53
Tableau 4 : Teneur de masse de l'impureté présente dans l'acier au carbone.....	54
Tableau 5 : Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile essentielle de Pistacia a differents concentration a differents temps d'immersion.	56
Tableau 6 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier a differentes concentration de l'huile essentielles de pistacia.	58
Tableau 7 :enthalpie libre standard de l'adsorption de l'huile essentielle de pistacia sur la surface de l'acier a differents tamps d'immersion.	61
Tableau 9 : parametres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle de pistacia (2.5g/l) sur la surface de l'acier a differents temperatures.....	67
Tableau 8 : Energie d'activation de l'adsorption de l'huile essentielle de pistacia (2.5g) sur la surface de l'acier a differents concentration et differents temps d'immersion.	64

Liste d'abréviation

POA : procédés d'oxydation avancés

DCO : demande chimique en oxygène

O₂ : dioxygène

H₂S : sulfure dihydrogène

CO₂ : dioxyde de carbone

Hg :Mercure

H₂O : eau

H₂: dihydrogène

Q : la quantité d'adsorbe

HpLC : [Chromatographie en phase liquide à haute performance](#)

RMN :[Résonance magnétique nucléaire](#)

CPG : [Chromatographie en phase gazeuse](#)

DRX : diffractométrie de rayons X

MEB : [Microscopie électronique à balayage](#)

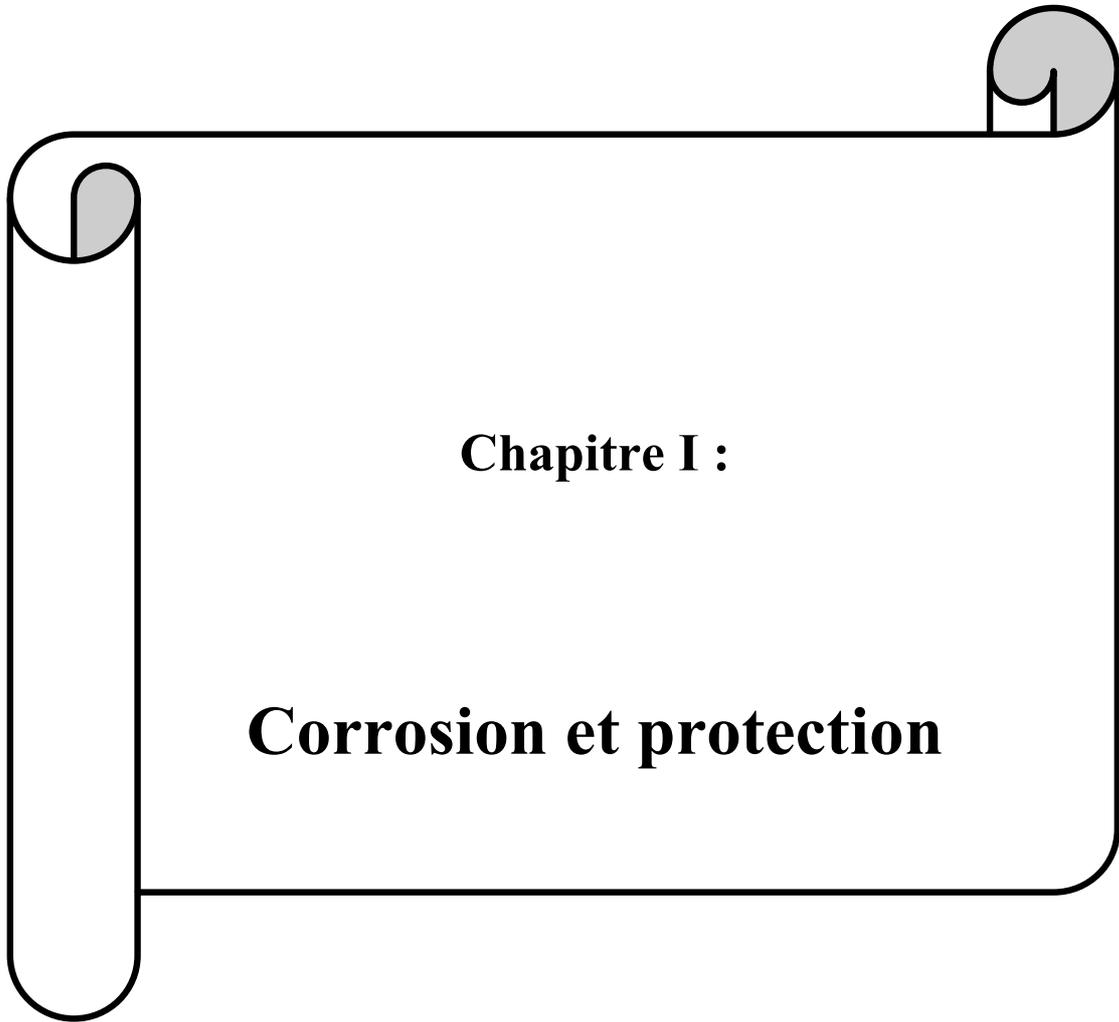
IRTF : [Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier](#)

HE : huile essentielle

V_{COR}: Vitesse de corrosion

Ea : Energie d'activation

Ccl₄ : tétrachlorure de méthane



Chapitre I :

Corrosion et protection

I.1 Introduction

La conséquence des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau devenues de plus en plus étroites ces dernières années ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement de l'eau telle que les Procédés d' Oxydation Avancée (POA). Les POA ont été proposés pour diminuer la DCO, la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques.

Ces procédés reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O .

Dans cette partie, nous allons présenter les principaux procédés d'oxydation avancée qui ont été appliqués pour la dépollution de plusieurs eaux usées industrielles.

La corrosion est un grand problème mondiale touche tous les secteurs sur tous dans l'industrie pétrolière, dans ce chapitre on peut présenter quelques notions principaux sur la corrosion, leurs types, leurs formes et les facteurs qui dues de cette problèmes.

I.2 .Définition de la corrosion :

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet de manière progressive aux points de contact avec le milieu environnant [1]. Il définit, comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [2].

I.3 .L'origine de la corrosion :

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement.

Les différentes paramètres qui due la corrosion d'un matériau sont :

- . Composition chimique et microstructure du métal,
- . Composition chimique de l'environnement,
- . Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.)

. Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.) [1].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [3].

I.4. Impact économique de la corrosion des métaux:

La corrosion est un domaine bien plus vaste qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures).

La corrosion des équipements et des matériaux causent de grands dégâts dans tous les secteurs : bâtiment, génie civil, transport, communication, industries chimique et pétrolière [4]. On évalue le cout de la corrosion à 4% environ du produit national brut [5].

I.5 . types de corrosion :

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut détermine le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

I.5.1 .Corrosion chimique (sèche) :

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazeux (gaz d'O₂, gaz H₂S et gaz CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température [3,6].

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl₄) peut être considérée comme une corrosion chimique.

Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [7].

I.5.2 .Corrosion biochimique (bactérienne) :

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [7].

I.5.3. Corrosion électrochimique (humide) :

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique qui produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosifs qui existants dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique).

L'existence de ces hétérogénéités, soit dans le métal ou dans le réactif, détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H_2O , H_2 ... sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut pas se produire [3,8].

I.6. Mécanisme de la corrosion électrochimique du fer dans un milieu acide :

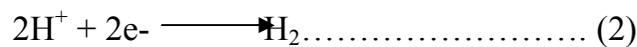
La corrosion d'un métal comme le fer est produite dans une cellule électrochimique soit se forme pile galvanique ou cellule de concentration selon les procédés suivants :

- Dans le comportement anodique, se produit la réaction d'oxydation de fer selon la réaction suivante:

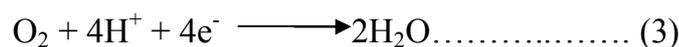


- Dans le comportement cathodique, se produite l'uns des réactions solen la composition de la solution :

. Dans le milieu acide ($pH = 5$) et le gaz de l'oxygène (O_2), comme l'acide sulfurique, se produise la réaction suivante :



. Dans les milieux de nature acide faible et contenu de l' O_2 , on aura la réaction suivant :



. Mais dans les milieux alcalins ou neutres ($pH = 6,5 - 8,5$) et contient l' O_2 , on produite la réaction suivante :



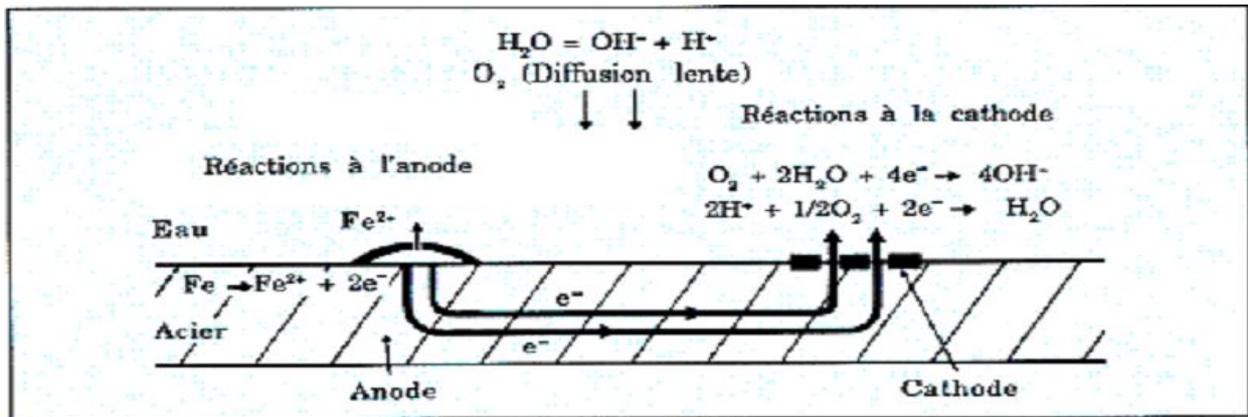


Figure 1 corrosion en milieu aéré [9]

I.7. 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.

I.7.1. Corrosion uniforme (généralisée) :

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon (figure I.2). Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [10]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.

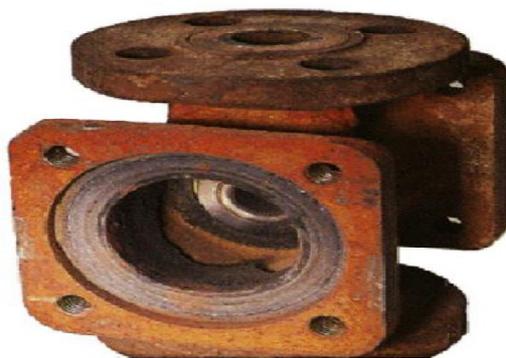


Figure 2 Corrosion générale(rouille) d'une pièce en acier[11]

I.7.2. Corrosion localisée :

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [11]. Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories [1]:

- **La corrosion galvanique (corrosion bimétallique) :**

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (figure I.3 et 4). Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [1,11,12].

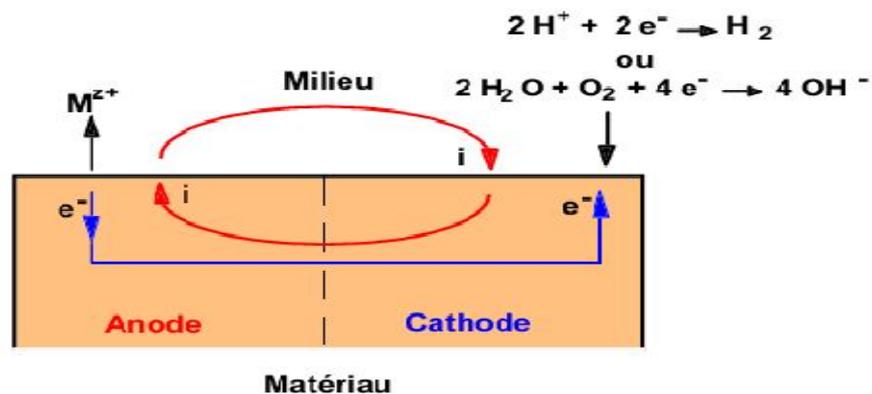


Figure 3 Représentation schématique d'une pile de corrosion [11]

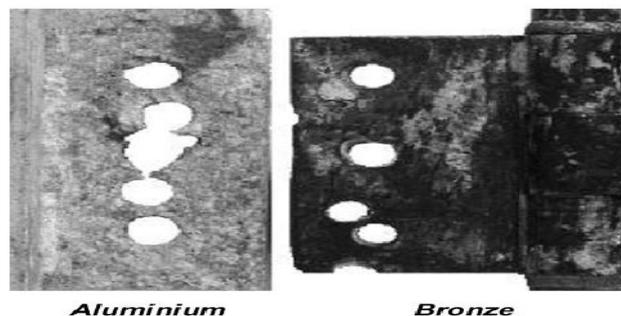


Figure 4 : corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze [11]

- **Corrosion par piquûre :**

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- . La quantité de métal corrodée est très faible telle que, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface (figure I.5).



Figure 5 :Corrosion par piquures d'un acier inoxydable [11]

- **Corrosion sélective :**

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

- **Corrosion inter-granulaire:**

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. L'hétérogénéité au niveau du joint de grain et l'existence d'un milieu corrosif jouant le rôle d'électrolyte représentent deux conditions pour développer cette forme de corrosion (figure I.7) [11,12].

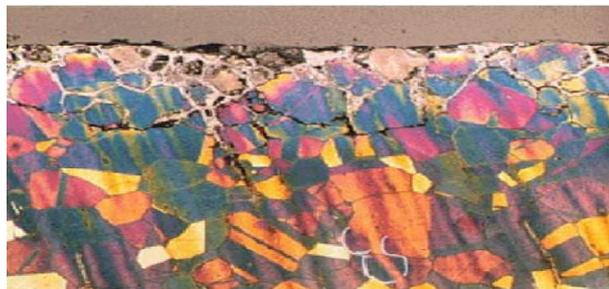


Figure 6 : Corrosion inter granulaire d'un inox par HCL [11]

- **Corrosion érosion :**

La corrosion-érosion (figure I.8) affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière.



Figure 7 :Corrosion -érosion dans une zone turbulente [11]

Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide comme montre la figure suivante [1,11].

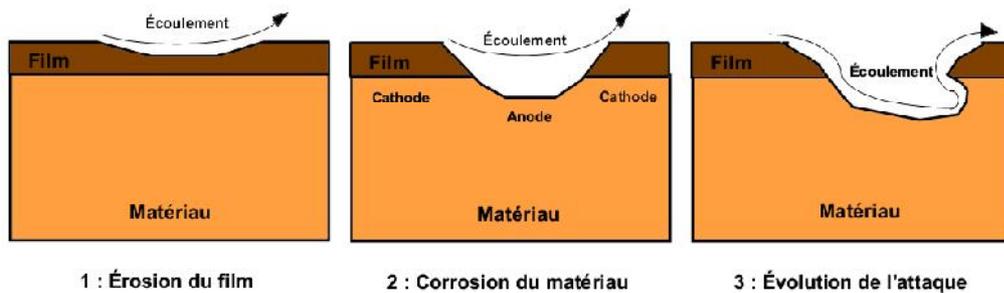


Figure 8 :Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion [11]

- **Corrosion sous contrainte :**

La figure suivante illustre une forme de corrosion. Cette forme est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.



Figure 9 : Fissures de CSC [11]

- **Corrosion caverneuse :**

La corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.

- **Corrosion fatigue :**

La corrosion fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général trans granulaire [1].

I.8 .Facteurs de corrosion : [14,15]

Certains facteurs dus à la corrosion des métaux, ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1).

Tableau I.1 : Facteurs de corrosion

Facteur liés au milieu.	Facteurs liés au métal.	Facteurs définissant le mode d'emploi.	Facteur dépendants du temps.
- Concentration du réactif oxydant, -Teneur en oxygène et autre gaz dissous, -Résistivité du milieu, -Acidité du milieu, -Température, Pression, -Présence de bactéries, -Vitesse d'écoulement.	-Homogénéité du métal, -Composition de l'alliage, -Tendance à la passivation, -Impuretés, -Traitement thermique et mécanique.	-Etat de surface, -Forme des pièces, -Emploi d'inhibiteur, -Procédés d'assemblage (assemblage sous tension, couplage galvanique).	-Fatigue, -Modification des dépôts protecteurs, -Dégradation des revêtements -Protecteurs.

I.9. Inhibition de corrosion de fer :

D'après de connaissance l'impact économique de la corrosion des métaux et quand la corrosion ne touche pas seulement des métaux mais touche aussi les produits non métalliques, les chercheurs développent n'importe quel moyen pour baisser de problème de la corrosion. Dans ce cadre on distingue quelques méthodes pour lutter de ce problème à titre quelques exemples:

1. Choix judicieux des matériaux;
2. Forme adaptée des pièces;
3. Ajout d'inhibiteurs de corrosion aux circuits ;

4. Utilisation de revêtements (métallique ou par revêtement non métallique);
5. Protection électrochimique (La protection cathodique ou anodique).

Dans cette partie nous voulons illustrer quelques notions sur les inhibiteurs de corrosion.

I.9.1. Définition d'inhibiteur :

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger par formation couche superficielle sur la métal soit direct ou bien indirect [1,2] . Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif [3]. Les inhibiteurs sont utilisés dans les ateliers de décapage, dans l'industrie mécanique et électronique (inhibiteurs volatils), l'industrie de pétrole (dans les huiles et carburants), les canalisations, l'industrie alimentaire...

I.9.2. Classification des inhibiteurs :

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

- Par domaine d'application (la formulation des produits : inhibiteurs organiques ou minéraux),
- Par les mécanismes d'action électrochimique (ou réaction partielle), (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (mécanisme réactionnel), (adsorption et/ou formation d'un film, élimination de l'agent corrosif, etc.) [4,5].

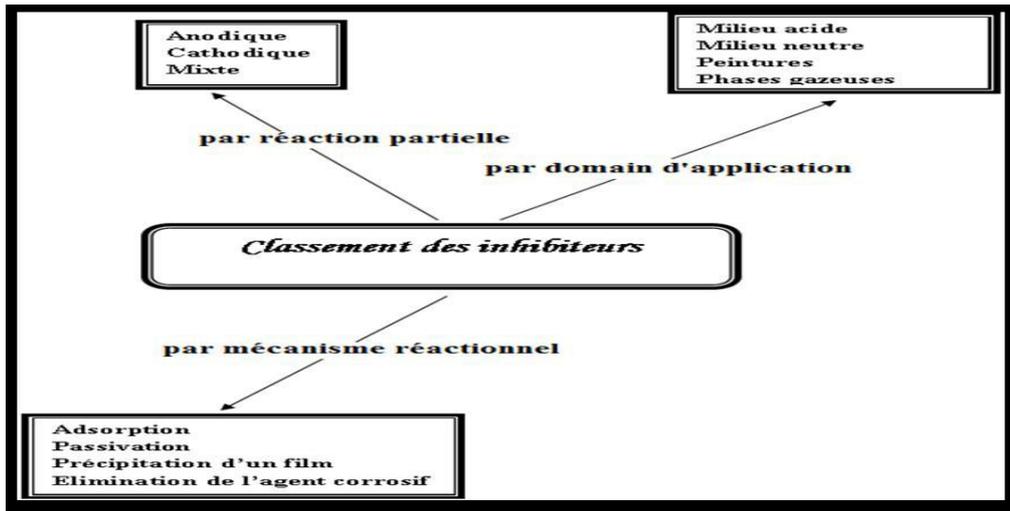


Figure 10 : Classement des inhibiteurs de corrosion

I.10. Nature des molécules de l'inhibiteur :

I.10.1. Les inhibiteurs organiques : Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif (les atomes N, S, P, O) susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- la radicaie amine (-NH₂),
- le radical hydroxyle (-OH),
- le radical carboxyle (-COOH),
- le radical mercapto (-SH).

La Figure 11 donne la composition chimique et la formule de quelques inhibiteurs organiques courants. [5,1]



Figure 11 Quelques inhibiteurs organiques de corrosion

Mais, les composés organiques soufrés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ($\text{H}_2\text{N} - \text{CS} - \text{NH}_2$). Sont également utilisés :

- les mercaptans (RSR') ;
- les composés sulfonium ($\text{RR}'\text{R}''\text{S}$) ;
- les sulfoxydes ($\text{RR}'\text{SO}$) ;
- les thiocyanates (RSCN) ;
- les thiazoles ($\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$).

Ainsi dans les études moderne ont synthétisées autre substances comportes la soufre sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion, comme les composés dithiole-1,2 thiones-3 (figure 12).

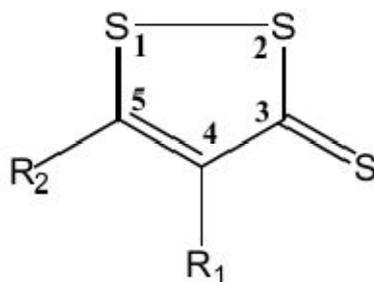


Figure 12 Formule générale des dithiole-1,2 thiones-3

I.11. Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions : tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- .

I.12. Mécanismes d'action électrochimique (ou réaction partielle) :

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteurs :

I.12.1. Les inhibiteurs anodiques ou passivant :

Les inhibiteurs anodiques augmentent la polarisation anodique ce qui déplace le potentiel de corrosion du matériau dans les plus positives afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur du matériau.

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène;
- Les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal [6,1].

I.12.2. Les inhibiteurs cathodiques :

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles par d'augmenter la surtension cathodique et en diminuant la concentration d' O_2 dans le milieu corrosif [1,6].

I.12.3. Les inhibiteurs mixtes :

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des réactions anodiques et cathodiques et par conséquent la vitesse de corrosion par augmentation la résistance de la solution suite à la formation d'un film à la surface du métal. Le déplacement de potentiel de corrosion lié par le sens de la formation de ce film, s'il est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives ou bien le cas contraire, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [6,7].

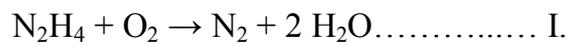
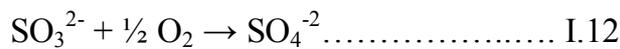
I.13. Mécanismes d'inhibition : [4]

Les différentes réactions matériau/électrolyte peuvent être inhibées par plusieurs façons dont les plus importantes sont :

- L'adsorption,
- La passivation,
- La précipitation,
- L'élimination de l'agent corrosif.

L'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal peut ralentir la corrosion. Dans ce cas, l'efficacité inhibitrice dépend principalement de leurs structures et de la concentration de

l'inhibiteur. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal ce qui fait diminuer la vitesse de corrosion. D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique. L'inhibition par élimination de l'agent corrosif n'est applicable que dans des systèmes fermés. Elle consiste à faire introduire une faible quantité de sulfite de sodium ou d'hydrazine ajoutée à l'eau préalablement dégazée et d'ionisée. Cette opération permet de supprimer les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion selon les réactions :



I.14. Le degré (Pouvoir) d'inhibition :

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le degré d'inhibition R, ou rendement d'inhibition, caractérise le ralentissement de la corrosion dû à la présence d'un inhibiteur. Il dépend, entre autre, de la concentration de l'inhibiteur.

$$R = \frac{i_{corr-} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \dots\dots\dots \text{I.5}$$

Où i_{corr} et i'_{corr} représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

I.15. Phénomène d'adsorption :

I.15.1 Définition :

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide. Dans le cas où il y a pénétration dans la masse on parle d'absorption ou insertion. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbat, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant [4].

I.15.2 Les types d'adsorption :

Selon les forces attractives entre la surface et les molécules, ou bien les valeurs des énergies de liaisons adsorbant/adsorbat, On distingue deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption. La physisorption se traduit par des interactions entre la surface et le liquide de type Van der Waals. L'adsorption multicouche est possible et elle est facilement perturbée en augmentant les températures. La chimisorption comporte une attache plus spécifique de l'absorbant au solide. C'est un processus qui est plus apparenté à une réaction chimique et par conséquent, seulement l'adsorption de monocouche est possible. Les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont unis dans le tableau III.1 [4,7].

Tableau 2 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique

	<i>Adsorption chimique</i>	<i>Adsorption physique</i>
<i>Nature des interactions</i>	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant/adsorbât)	Liaisons faibles (forces de Vander Waals)
<i>Quantité adsorbée</i>	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
<i>Caractère de la surface</i>	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique	Plus ou moins homogène
<i>Caractéristique du phénomène</i>	Spécifique	Non spécifique
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Ne dépasse pas 50 kJ mol ⁻¹	De 100 à 500 kJ mol ⁻¹
<i>Vitesse d'adsorption</i>	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
<i>Réversibilité du phénomène</i>	Limitée	Très marquée
<i>Mobilité des espèces Adsorbées</i>	Limitée	Très grande
<i>Influence de l'élévation de la température</i>	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

I.15.3. Les isothermes d'adsorption :

L'adsorption est toujours représentée par des isothermes, qu'ils donnent l'expression de la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration à température constante. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée varie selon des interactions adsorbant/adsorbât et de la nature de l'espèce adsorbée et de la nature de la surface du solide. Les isothermes les plus utilisés et appliqués dans l'expérimentale sont deux isothermes : isotherme de Langmuir et Temkin [4, 8,7].

I.15.4. Isotherme de Langmuir :

Ce modèle repose sur la supposition qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = K_{ads} C \dots \dots \dots (34)$$

$$C/\theta = 1/K_{ads} + C \dots \dots \dots (35)$$

Où θ est le taux de recouvrement pour différentes concentrations d'un inhibiteur est exprimé par, C la concentration en inhibiteur et K est la constante d'adsorption liée à l'enthalpie libre d'adsorption ΔG^{0A} par la relation :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp \left[\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT} \right] \dots \dots \dots (36)$$

L'équation de Gibbs-Helmholtz résume la relation entre les grandeurs d'adsorption, comme suit :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \dots \dots \dots (37)$$

Avec ΔH_{ads} et ΔS_{ads} , représentent respectivement l'enthalpie et l'entropie d'adsorption [4, 8,9].

Et d'après la loi d'Arrhenius : $K = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$ ou A est une constante indépendante de la température et E_a est l'énergie d'activation, la formule d'isotherme de Langmuir donnée par :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = A C \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (38)$$

I.15.5. Isotherme de Temkin:[4]

L'isotherme d'adsorption Temkin, permet une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement due aux interactions entre particules adsorbées, comme :

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_{ads}^0 - r\theta \dots \dots \dots (39)$$

Où ΔH_{ads}^0 est l'enthalpie d'adsorption quand θ tend vers zéro, l'enthalpie d'adsorption et r paramètre de Temkin. Ou bien pour des taux de recouvrement intermédiaires: $0.2 < \theta < 0.8$, on donne :

$$\log(\theta/C) = \log K_{ads} - g\theta \dots \dots \dots (40)$$

I.16. Méthodes d'évaluation de l'action des inhibiteurs sur la corrosion :

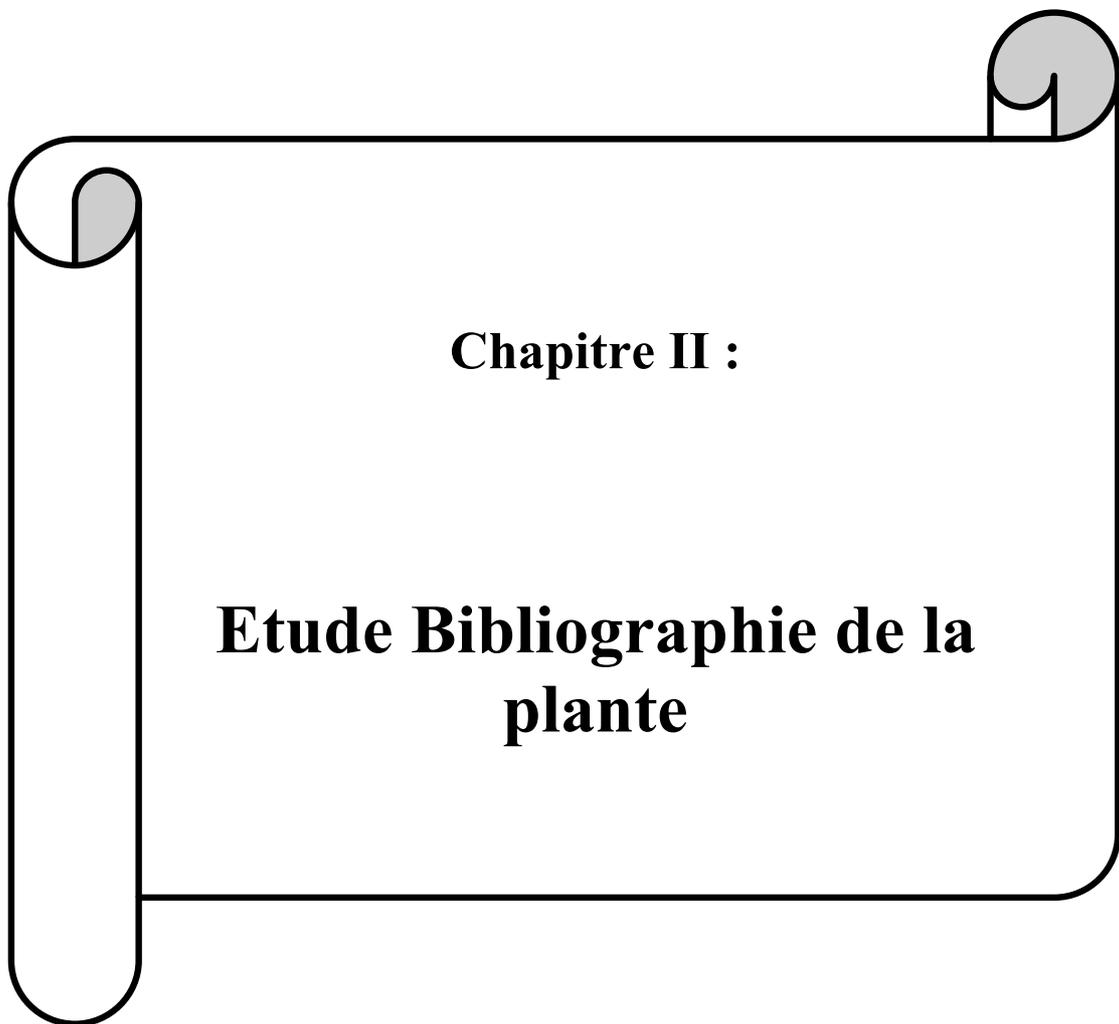
Il existe quelques méthodes pour évaluation l'action des inhibiteurs dans la lutte contre la corrosion des métaux. Ces méthodes peuvent être électrochimiques ou non électrochimiques, à savoir :

- La méthode de la perte de poids,
- Mesure du potentiel de corrosion,
- Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel,
- Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion,
- La spectroscopie d'impédance électrochimique,
- Dosage du métal dissous par absorption atomique [5].

I.17.Référence :

- [1] :H.Elbakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. Université Mohammed 1 – oujde.
- [2] : S. GUETTOUCH, « Récupération du Sulfarlem et synthèse de leurs dérivés en vue d'application dans l'inhibition de la corrosion ». Magister (2003).Université d'Ouargla.
- [3] : R. Mehibil. « Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium ». Magister (2008). Université de Skikda.
- [4] : Vu quangkinh. Corrosion et protection des matériaux métalliques coopération avec le vietnam.
- [5] : D. Landot « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Vol12, presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne,(1993).
- [6] : D. Nadir ; R. Rabah. « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion ». Edition: (2004), Page : 6-7
- [7] : K. ROUIBAH « Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle », Magister (2003). Université
- [8] : S. BENZAADA. Corrosion
- [9] : Raymond Desjardins. Le traitement des eaux, édition de l'école Polytechnique de Montréal ,2e édition.
- [10] : S. KHERRAF « comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », magister (2008). Université de Skikda.
- [11] : Matériaux Métalliques "Phénomènes de Corrosion, 4ième partie " Les différentes formes de corrosion aqueuse".
- [12] : C. DEFONTAINE," Mécanismes de corrosion, systèmes de protection et vieillissement accéléré", Journée thématique du 24 mars(2011).
- [13] : S. KHIRECHE « Elaboration et étude de la corrosion des alliages Al-Zn et Al-Sn dans une solution à 3% en poids NaCl ». Magister (). Université de Tiziouzou.
- [14] : K.CHAOUICHE « Etude de pouvoir inhibiteur de quelques amines ferrocénique vis-à-vis la corrosion aqueuse » magister (2010). Université d'Ouargla.

[15] : N.MADORA. Mémoire de magister "Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiolethiones et son sel dérive dans le milieu H₂SO₄" (2011). Université d'Ouargla.



Chapitre II :

**Etude Bibliographie de la
plante**

II-Introduction

Dans le siècle dernier la connaissance des défauts dans le solide, notamment dans l'oxyde est exploré en détail, la contribution de Schottky et Wagner avec succès pose le problème sur les bases quantitatives et promouvoir la découverte des semi-conducteurs. Le concept de la non-stœchiométrie a été développé par Berthollet plus de cent ans [1].

La région méditerranéenne abrite une diversité biologique de première importance. La plupart des espèces de la flore spontanée sont remarquablement résistantes et bien adaptées à la sécheresse et à la salinité. En Afrique du Nord, elles constituent une part très importante des ressources génétiques locales à valeurs pastorales, fourragères, alimentaires, aromatiques et médicinales (Amirouche, 2008).[1]

La position géographique particulière de notre pays en région méditerranéenne et de l'impressionnant gradient bioclimatique Nord-Sud, a fait qu'une grande diversité de biotope occupée par une importante richesse floristique le caractérise. Comptant une panoplie d'écosystèmes, dont certains représentent des paysages d'intérêt mondial, l'Algérie est connue par sa diversité en ressources végétales. Parmi lesquelles cet arbre spontané qui pousse sur tout le bassin méditerranéen : porte le nom de pistachier de lentisque (*Pistacialentiscus L.*).

Cette espèce qui habite les forêts claires de feuillus et de pins, les pentes rocailleuses en région méditerranéenne (Godet, 2007),[2] se disperse généralement dans l'Algérie au-dessus du littoral entier (Lev et Amar, 2000).[3] Omniprésente dans tout le bassin méditerranéen à l'exception de l'Egypte, cette espèce est de type maquis et garrigue (matorral) associée à l'olivier dans l'ouest méditerranéen, au caroubier dans l'est (Seigue, 1985).[4] Ayant une forte résistance aux changements climatiques, cet arbre joue un rôle fondamental dans l'entretien des écosystèmes.

II.1. Etude caractéristique du genre *Pistacia*

II.1.1. Etude botanique et répartition géographique

Pistacia lentiscus est un arbrisseau que l'on trouve couramment en sites arides Asie et région méditerranéenne de l'Europe et d'Afrique (Figure II.9), jusqu'aux Canaries (Bellakhdar, 2003).[5] *Pistacia lentiscus* pousse à l'état sauvage dans la garrigue et sur les sols en friche. On le retrouve sur tout type de sol, dans l'Algérie subhumide et semi-aride (Smail-Saadoun, 2002),[6] plus précisément dans le bassin du Soummam en association avec le pin d'Alep, le chêne vert et le chêne liège (Belhadj, 2000).[7]

Le genre botanique *Pistacia* (les Pistachiers) regroupe 9 espèces d'arbustes appartenant à l'ordre des Sapindales et à la famille des Anacardiaceae. D'origine asiatique ou méditerranéenne (Tableau II. 1 et Figure II.9). Les pistachiers sont des arbustes dioïques (fleurs mâles et femelles poussant sur des arbustes différents). Les fleurs d'une couleur plus ou moins marron, sont groupées en racèmes. Les fruits sont des drupes.

Trois espèces sont très connues, *Pistacia lentiscus* (Lentisque pistachier) dont, on extrait une résine et qui présente un feuillage persistant, *Pistacia terebinthus* arbre au feuillage caduc dont on extrait l'huile de térébenthine et enfin *Pistacia Vera* (Pistachier vrai) arbuste au feuillage caduc dont on consomme les graines grillées (les pistaches).

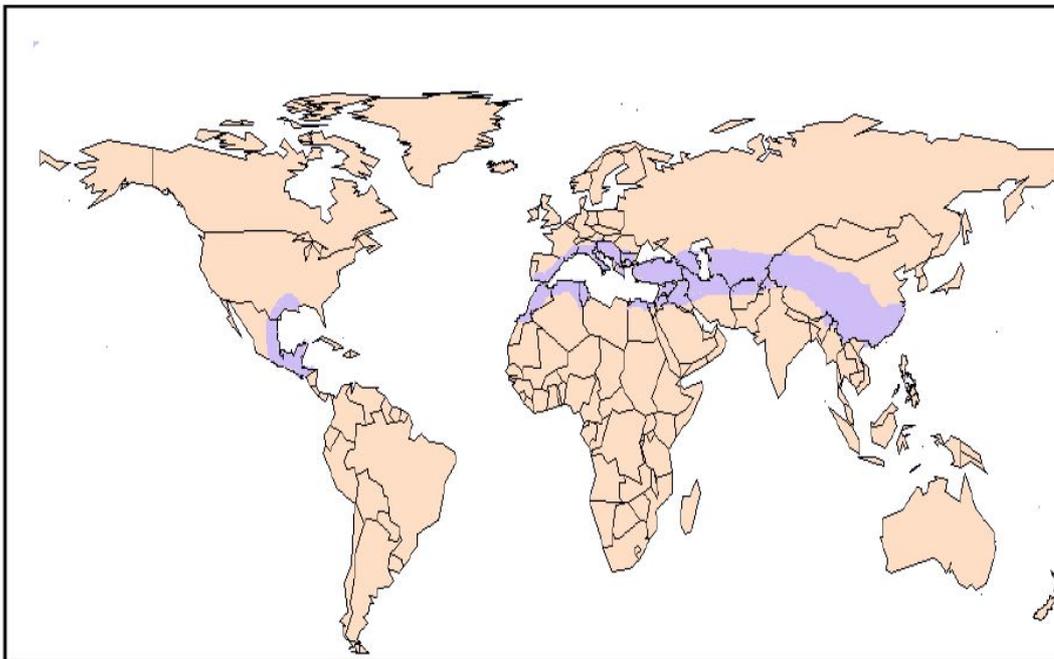


Figure 13 : Distribution géographique de genre *Pistacia* dans le monde entier

➤ La plante

Pistacia Lentiscus, Darou en arabe local, appartenant à la famille de Térébinthacées (Leprieur, 1860), est un arbrisseau vivace (Figure 15) de trois mètres de hauteur, ramifié, à odeur de résine fortement âcre.

Pistacia Lentiscus est particulièrement représentatif des milieux les plus chauds du climat méditerranéen que l'on retrouve en association avec l'Oléastre (olivier sauvage), la salsepareille et le myrte dans un groupement végétal nommé "l'Oléolentisque" (l'Oléo-

Lentiscetum des phytosociologues), mais également dans les boisements clairs à Pin d'Alep ou d'autres formations de garrigues basses (Chêne vert). Pistacialentiscus est caractérisée par :

➤ **Ecorce :**

Rougeâtre sur les jeunes branches et vire au gris avec le temps. Quand on incise l'écorce la plante laisse s'écouler une résine irritante non colorée à odeur forte.

Branches tortueuses et pressées, forment une masse serrée (Figure II.16).

➤ **Feuilles :**

Sont persistantes, composées (Figure II.16), et possèdent un nombre pair de folioles (4 à 10) d'un vert sombre, elliptiques, obtuses, luisantes en dessus, glabres, coriaces et dont le pétiole est bordé d'une aile verte. On trouve des pieds mâles et femelles distincts (espèce dioïque) qui fleurissent en grappes denses en mois de Mai.

➤ **Fleurs :**

Les fleurs unisexuées d'environ trois mm (Figure II.17A) de large se présentent sous forme de grappe, Elles apparaissent au printemps et sont très aromatiques, forment des racèmes de petite taille à l'aisselle des feuilles.

On différencie les fleurs femelles des fleurs mâles grâce à leur couleur, vert jaunâtre pour les femelles et rouge foncé pour les mâles.

Les fleurs mâles et femelles poussent sur des arbustes différents, les mâles ont 5 petits sépales dont émergent 5 étamines rougeâtres reposant sur un disque nectarifère. Les femelles, à 3 ou 4 sépales a un ovaire supère avec un style court à 3 stigmates. Floraison de Mars à Mai.



Figure 14 : Image de pistacia lentiscus :Arbuste .



Figure 15 :Image Branche et feuilles de Pistacia lentiscus

➤ **Fruit :**

Est une baie globuleuse de 2 à 3 mm, (Figure II. 17B, 17C), monosperme, remplie par nucléole de la même forme; d'abord rouge, il devient brunâtre à sa maturité, qui est complète l'automne.



Figure 16 : Fruites de Pistacia

➤ **Mastic :** Si l'on incise le tronc de ce végétal, il s'en écoule un suc résineux (Figure 16) nommé mastic qui, une fois distillé, fournit une essence employée en parfumerie.

II.2. Classification taxonomique (Taxonomie de Pistacialentiscus)

Le *Pistacialentiscus* est une espèce appartenant à la famille des Anacardiaceae (syn. Pistaciaceae).

Les espèces les plus importantes dans le monde du genre *Pistacia* sont :

- *Pistacia atlantica*
- *Pistacia chinensis*
- *Pistacialentiscus* L. — pistachier lentisque
- *Pistacia terebinthus* L. — pistachier térébinthe
- *Pistacia Vera* L. — pistachier vrai (qui donne la pistache)
- *Pistacia integerrima*
- *Pistacia Palestrina*
- *Pistacia khinjuk*

En Algérie, le genre *Pistacia* est représenté par quatre espèces, en l'occurrence *Pistacia lentiscus*, *Pistacia terebinthus*, *Pistacia vera* et *Pistacia atlantica* (Quezel P. et Santa S., 1962). [8]

Parmi les espèces du genre *Pistacia*, le *Pistacialentiscus* L. est un arbrisseau très commun dans notre pays (Mitcheh A., 1986, Baudière A., et al., 2002) : [9], [10]

- Règne : Plantae
- Embranchement : Spermatophyta (Angiospermae)
- Classe : Dicotyledones
- Ordre : Sapindales
- Famille : Anacardiaceae (Pistaciaceae)

Synonymes

Lentiscus massiliensis (Mill.) Fourr.

Lentiscus vulgaris Fourr.

Pistacia brevifolia Gand.

Pistacia chia Desf.

Pistacia gummiifera Salisb.

Pistacia narbonensis Mill.

Terebinthus lentiscus (L.) Moench

Terebinthus vulgaris Fourr.

(Selon : Torkelson A.R., 1996, Feidemann J., 2005)

□ Noms vernaculaires

(Anglais) / Chios mastic tree

(Allemand) / Mastixbaum

(Français) / Arbre au mastic,

Lentisque

(Espagnol) / Lentisco

(Afrique du nord) / Derw, darw (arabe)

Tidekt, Tidekst, (Berb.)

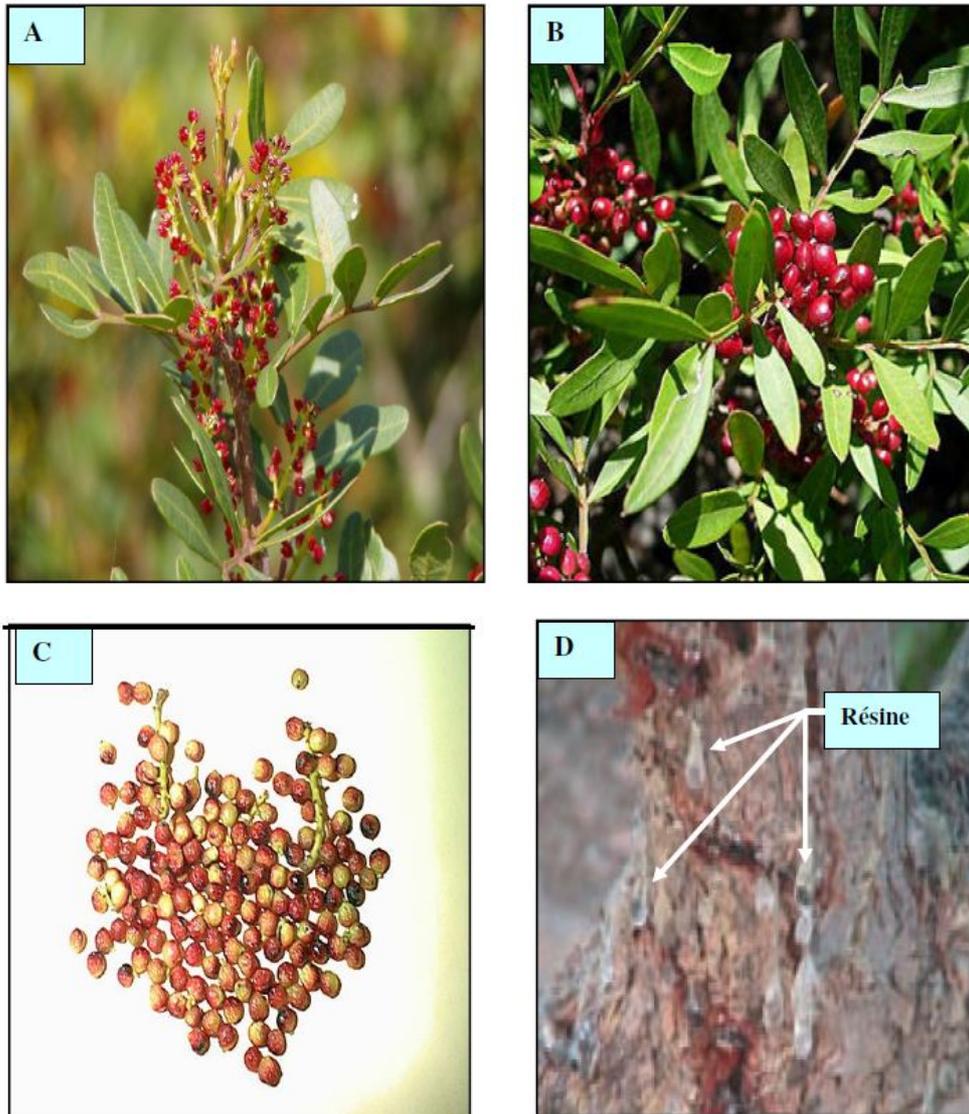


Figure 17 : (A,B,C,D) Représentation des fleurs [A], [B,C] et le mastic [D] de pistacia lentiscus

II.3. Etude de l'espèce Pistacialentiscus L.

Dans la région méditerranéenne, les espèces autochtones à huile comestible sont représentées par l'olivier (*Olea europaea* L.) qui est le premier producteur ainsi que l'œillette (*Papaver somniferum* L. var. *setigerum* Corb.) dont la culture, étendue à la région tempérée, a décliné au cours des années cinquante au profit du colza (Lanfranchi et al., 1999).

Dans le groupe des espèces à huile alimentaire exploitées par les sociétés paysannes méditerranéennes, figure également un arbuste largement répandu : le lentisque (*Pistacialentiscus* L.). Bien qu'il soit abondant dans son biotope, cet arbuste est rarement indiqué dans les listes des plantes à huile alimentaire et l'on peut penser que cette négligence est, en fait, directement liée à la quasi-disparition de son exploitation (Lanfranchi et al., 1999). Notées dans la flore complète de

France de Bonnier et Douin (1934), ses propriétés oléifères sont indiquées par Dorvault (1928-1983) qui précise sa productivité et l'usage de son huile : « *le lentisque est un arbre très commun en Algérie dont le fruit renferme 20 à 25% d'huile grasse verte que les Arabes emploient pour l'alimentation et l'éclairage. Avec son extrait on fait les pilule dites algérienne* ».

Pistachier lentisque est connu sous l'appellation de : **Darou**, **dherououdrouen** arabe local, **lentisque** et **arbre au mastic** en Français et **lentisken** Anglais, c'est un arbre spontané qui pousse sur tout le bassin méditerranéen. Il se trouve à l'état sauvage, dans les maquis et les garrigues dans tout type de sols, bien qu'il préfère les terrains siliceux. En Algérie, le lentisque se trouve sur le long du tell et dans les zones forestières (More et White, 2005).

II.3.1. Etude chimique de l'espèce *Pistacia lentiscus*

Mastic

Des analyses chimiques réalisées sur le mastic de *Pistacia lentiscus*, Van den Berg et coll, 1998 ont montré la présence d'un polymère le cis-1,4-poly- β -myrcène (64) (Figure II.18). Le mastic contient également une petite fraction (environ 2%) d'huile essentielle (Papageorgiou et coll 1981; 1997; Koller et coll, 1997).[11] Un certain nombre de constituants de triterpénoïde de gomme mastic ont été identifiés par plusieurs chercheurs tel que : Papageorgiou et coll, 1997 ; Koller et coll, 1997; Barton et Seoane, 1956; Marnier et coll, 1991.

Les triterpénoïdes présentent dans le mastic sous forme de deux types de squelettes: squelette de tétracyclique euphane (65) et dammarane (66) et le squelette de pentacyclique soleanane (67) et lupane (68) (John et Raymond, 1987; 1994),[12] (Figure II. 19)

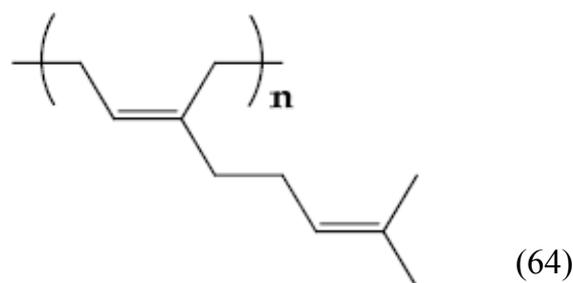


Figure 18 : Structure chimique Cis-1,4-poly- β -myrcène(van den berg et coll 1998)

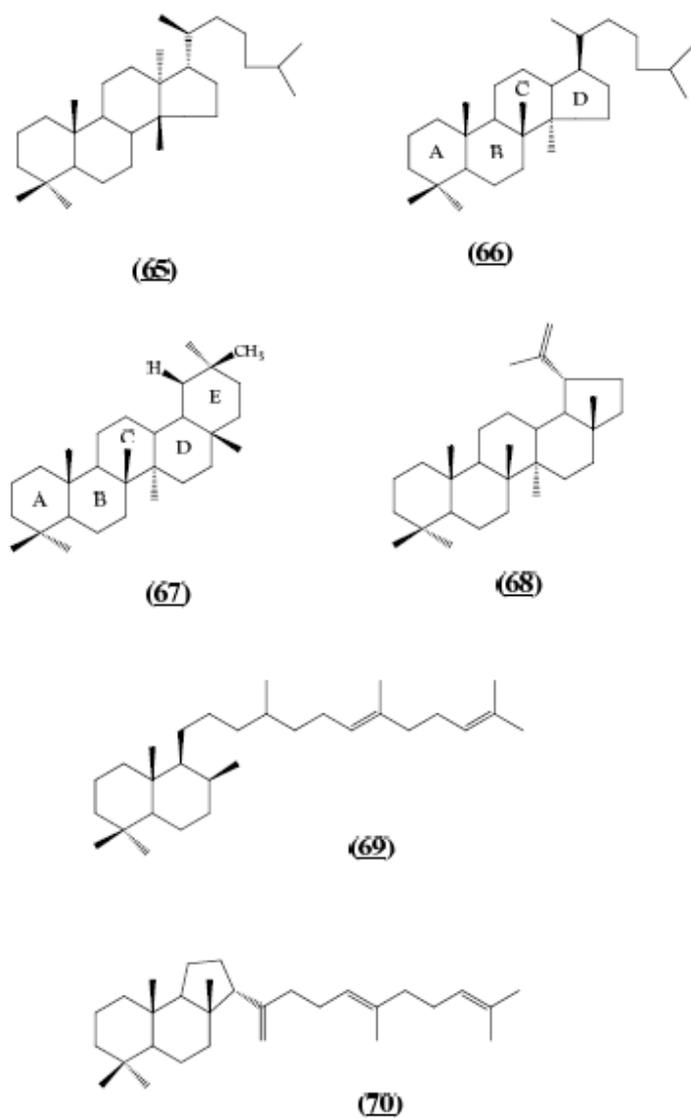
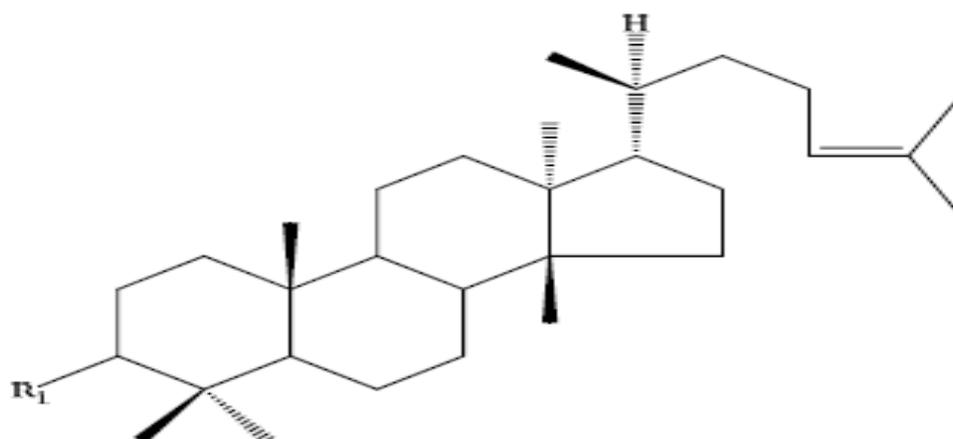


Figure 19 : Différents types de squelettes de tritépénoides présentant dans la résine de mastic de pistacia lentiscus.

En outre, des triterpénoïdes bicycliques (69) et tricycliques (70) sont trouvés aussi dans la résine de mastic (Boar et coll, 1984 ; Marner et coll, 1991),[13],[14] Les triterpénoïdes identifiés sont représentés dans la figure.20.



N°	Nom de composé	R1	Réf
(71)	acide masticadiénomique	O	(Papageorgiou et coll,1997; Barton et Seonane,1956)
(72)	acide isomasticadiénolique	O	(Papageorgiou et coll,1997; Seoane,1956)
(73)	acide masticadiénolique acide	OH, H	(Papageorgiou et coll,1997)
(74)	3-epi-isomasticadiénolique acide	OH, H	(Papageorgiou et coll,1997)
(75)	3-O-acétyl-2-epi- masticadiénolique, acide	CH ₃ OOH	(Papageorgiou et coll,1997)
(76)	3-O-acétyl-2-epi Isomasticadiénolique ¹	CH ₃ COOH	(Papageorgiou et coll,1997)

Figure 20 : Différents triterpenoides de mastic de pistacia lentiscus

1 En cas les composes ISO, la double liaison est située en C8.

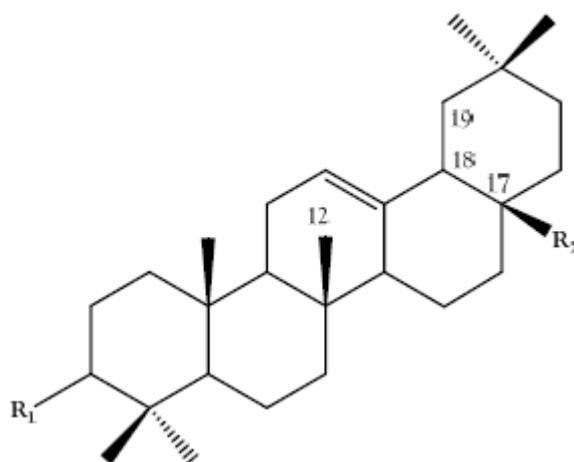


Figure 21 : Différents triterpenoides de mastic de *Pistacia lentiscus*

N°	Nom de composé	R1	R2	Réf
(77)	β -amyrin	OH, H	CH3	(Marner et coll, 1991)
(78)	β -amyrone	O	CH3	(Marner et coll, 1991)
(79)	nor- β -amyrin	OH, H	H	(Marner et coll, 1991)
(80)	nor- β -amyrone	O	H	(Marner et coll, 1991)
(81)	nor-olean-17-en-3-one ²	O	H	(Koller et coll, 1997)
(82)	28-hydroxy- β -amyrone	O	OH	(Marner et coll, 1991)
(83)	aldéhyde oleanonique	O	CHO	(Marner et coll, 1991)
(84)	acide oleanolique	OH, H	COOH	(Papageorgiou et coll, 1997)
(85)	acide oleanonique	O	COOH	(Papageorgiou et coll, 1997, Seoane .E, 1956)
(86)	acide 18 α H-oleanonique	O	COOH	(Papageorgiou et coll, 1997)
(87)	germanicol ³	OH, H	CH3	(Marner et coll, 1991)
(89)	acide moronique ⁴	O	COOH	(Papageorgiou et coll, 1997)

2La double liaison est située en C17.

3 Dans le cas germanicol, la double liaison est située en C18.

4En cas d'acide moronique, la double liaison est située en C18.

➤ Fruits

Une étude phytochimique réalisée sur les baies de *Pistacia lentiscus* a permis d'identifier troisanthocyanes appelés cyanidine 3-O-glucoside (100), Delphinidine 3-O-glucoside (101) et

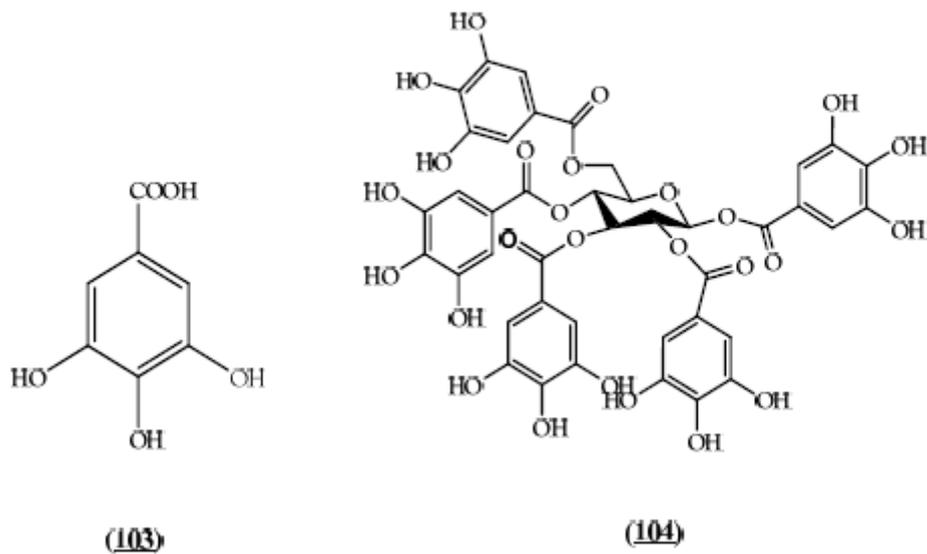


Figure 23 : Structures chimiques des polyphénols de fruits de Pistacialentiscus

➤ Feuilles

La séparation des polyphénols a été effectuée sur les feuilles de Pistacialentiscus par l'utilisation des méthodes HPLC-SM, ^1H - et ^{13}C RMN (Romani et coll, 2002).[17]

Trois grandes classes de métabolites secondaires ont été détectées :

- Acide gallique (103) et dérivés galloyls
- Anthocyanes, à savoir delphinidine 3-O-glucoside (101) et cyanidin 3-O glucoside_(102).
- glycosides de flavonol comme les glucosides de quercetine et de myricetine (**Figure.23**).

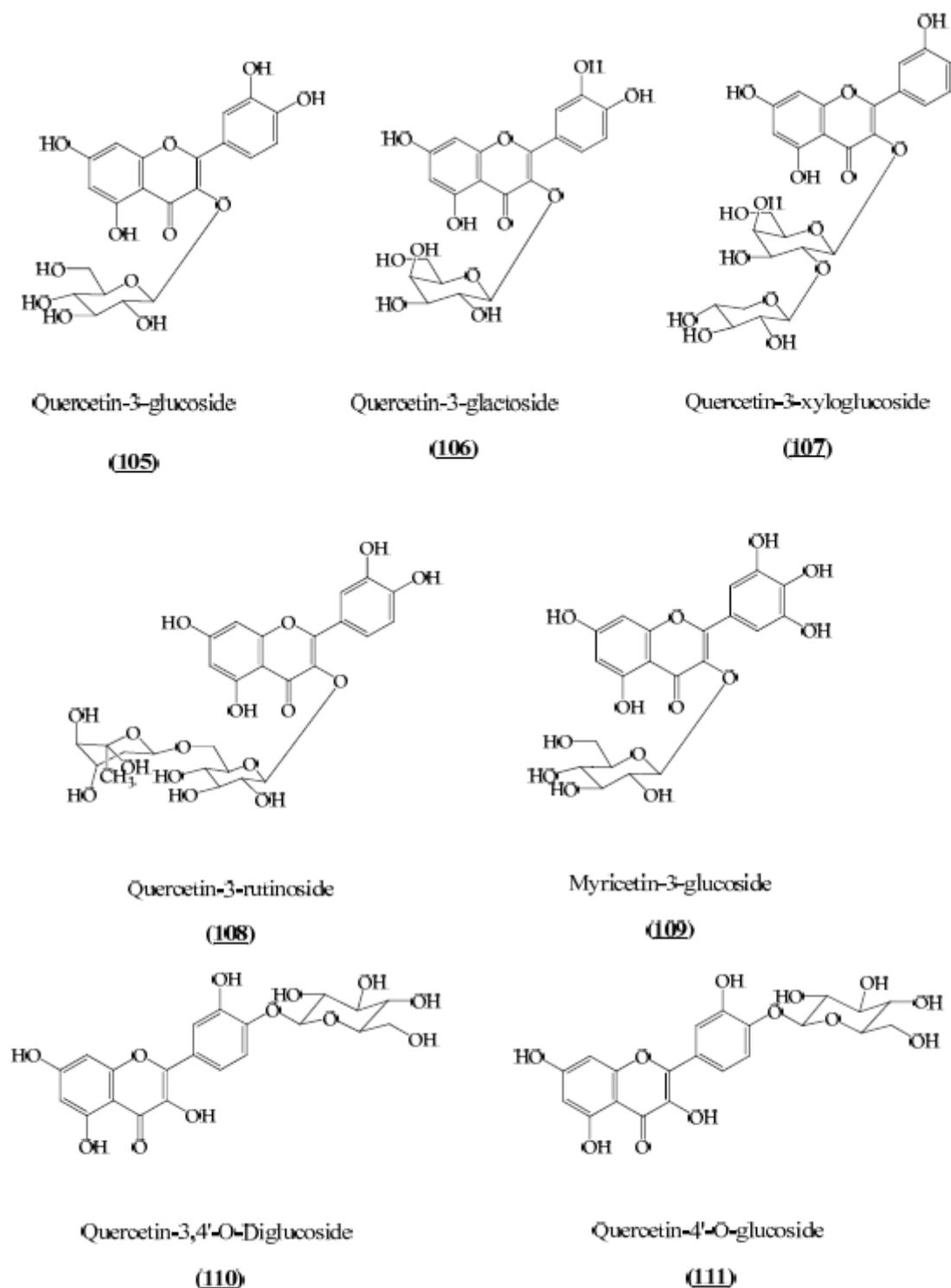


Figure 24 : Structures chimiques des glycosides de flavanol dans les Feuilles de Pistacia lentiscus

II.3.2. Huiles essentielles [1]

Les molécules actives, impliquées dans les mécanismes de défense des plantes, sont issues du métabolisme secondaire. Elles ne participent pas directement à la croissance des plantes, mais ont évolué pour leur fournir une protection naturelle contre les attaques de microbes ou d'insectes. Une partie de ces métabolites secondaires se concentre dans les sacs oléifères, qui sont des poches sécrétrices d'huiles essentielles. L'exploration des huiles essentielles pour la recherche de molécules à activité antibiotique semble donc être une voie intéressante.

II.3.2.1. Définition

Les huiles essentielles sont des mélanges naturels complexes de métabolites secondaires volatiles, isolées des plantes par hydro-distillation ou par expression mécanique [18].

Elles sont obtenues à partir de feuilles, de graines, de bourgeons, de fleurs, de brindilles, d'herbes, d'écorces, de bois, de racines ou de fruits [19].

Mais également à partir des gommés qui s'écoulent du tronc des arbres. L'hydro distillation reste le moyen le plus employé pour produire les huiles essentielles, en particulier à des fins commerciales [19].

Les métabolites secondaires sont extraits des plantes par un entraînement à la vapeur d'eau.

Le volume d'huile essentielle récupéré dépend du rendement de distillation, qui est variable, chez une même plante, en fonction de la saison [20].

Les huiles essentielles peuvent aussi être obtenues par expression à froid, comme pour les agrumes. De nouvelles techniques, permettant d'augmenter le rendement de production, ont été développées, comme l'extraction au moyen de dioxyde de carbone liquide à basse température et sous haute pression [21].

Ou l'extraction assistée par ultrasons ou micro-ondes [22].

II.3.2.2. Composition chimique des huiles essentielles

La composition de nombreuses huiles essentielles a été décrite dans la littérature. Elle varie en fonction de différents facteurs, incluant le stade de développement des plantes, les organes prélevés, la période et la zone géographique de récolte [23].

L'étude de la composition chimique est généralement effectuée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) [7]. La résonance magnétique nucléaire (RMN) peut également être utilisée pour identifier les constituants des huiles essentielles [25].

II.4. Types d'extractions

L'isolement d'une substance naturelle ou synthétique nécessite souvent une extraction avec un solvant organique ou minéral. Il y a en général deux types d'extraction :

II.4.1. l'extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est une opération de transfert de matière entre une phase qui contient la matière à l'extraire « solide », et un solvant d'extraction « Liquide », le but de cette opération est extraire et de séparer un ou plusieurs composants mélangés à un solide dans un solvant [28].

II.4.1.2. extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est la plus simple des méthodes de séparation. Elle consiste à faire passer un produit dissous dans une phase liquide, appelé le soluté, dans une seconde phase liquide non miscible avec la première. En pratique, les solutés sont souvent dans une phase aqueuse. Un solvant organique (éther diéthylique, acétate d'éthyle, chloroforme etc.) est utilisé pour les extraire [26.27].

II.4.2. Méthode d'extraction :

II.4.2.1. Extraction pour la séparation huiles essentielles :

Les huiles essentielles sont extraites principalement par des méthodes :

- Distillation par entraînement à vapeur d'eau
- Hydro-distillation
- Extraction par CO₂ supercritique
- Extraction par solvant volatil

b)- Hydro distillation :

Cette technique est généralement indiquée pour les huiles essentielles dont les constituants chimiques sont thermo résistants cependant, l'inconvénient majeur de cette méthode est la non maîtrise la température du récipient contenant le mélange (eau+ végétaux) et la modification de la couleur, de l'odeur et de la composition de l'huile essentielle au cours de la distillation [29].

c)- Extraction par CO₂ supercritique :

Il s'agit du procédé le plus récent d'extraction à froid des matières premières végétales utilisant le gaz carbonique ou CO₂, sous pression et à température supérieur à 30°C, le gaz carbonique se trouve dans un état dit « Supercritique », intermédiaire entre le gaz et le liquide. Dans cet état, le CO₂ présente la particularité de dissoudre de nombreux composés organiques [30].

d)- Extraction par solvant volatil :

La technique utilisée pour extraire certain composé contenu dans les plantes non entraînaibles par la vapeur d'eau, en utilisant des solvants, on obtient des extraies plus complets (substances volatiles, tri glycéride, cires) ces solvant sont ensuite éliminés pour conserver les substances les plus volatils, on obtient soit des concrètes, soit des résinoïdes[31].

II.4.2.2 Extraction pour la séparation des principes actifs :

Il existe plusieurs méthodes sont :

- Infusion
- Décoction
- Macération

II.4.2.3.Méthodes de préparations :

a) Infusion

On obtient une infusion, en plongeant une plante pendant une durée de 5 à 15 minutes (selon la plante) dans de l'eau bouillante dans un récipient couvert. Pour les fleurs, mettez-les dans le fond d'un pot, et versez l'eau bouillante dessus. Avant d'être utilisée l'infusion doit être passée (c'est-à dire filtrée à travers un morceau de gaze par exemple) [25].

b) Décoction

On obtient une décoction, en faisant bouillir de façon prolongée, et à feu doux, une plante (avec un couvercle sur la casserole). Il faut mettre la plante dans l'eau encore froide, puis la faire bouillir entre 2 à 15 minutes (sachant que les écorces et les racines doivent bouillir plus longtemps que les feuilles et les tiges). Passez ensuite la décoction, avant de l'utilisation [25].

c) Macération

On obtient une macération, en laissant une plante dans un solvant (eau, vin, alcool ou huile) à froid pendant un temps assez long (de quelques heures à plusieurs jours, voire plusieurs semaines). La macération doit se faire dans un récipient à l'abri de l'air et de la lumière. Une fois le temps écoulé, il suffit de filtrer le mélange à travers un filtre papier, ou du coton hydrophile non tissé, et de stocker la macération obtenue dans un récipient bien bouché [25].

II.5. Synthèse phytochimique :**II.5.1. Définition :**

Le screening phytochimique met en évidence la présence des familles de molécule active, c'est un test qualitatif qui permet de mettre en évidence les composés chimiques se trouvent dans un produit végétal ou autres tels que : Les flavonoïdes, tannins, alcaloïdes, saponines.

II.5.2. Classification des composés phénoliques :

Plusieurs milliers de composés phénoliques ont été caractérisés jusqu'à aujourd'hui chez les végétaux. Bien qu'étant très diversifiées, ils ont tous en commun la présence d'un ou de plusieurs cycles benzéniques portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles [33].

II.5.2.1. Les acides phénoliques**Définition**

Le terme d'acide-phénolique peut s'appliquer à tous les composés organiques possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique [32]. Ils sont considérés comme substances

phytochimique avec des effets antioxydant, de chélation et anti-inflammatoire. Leur toxicité est faible et ils sont considérés non toxiques [34].

Structure

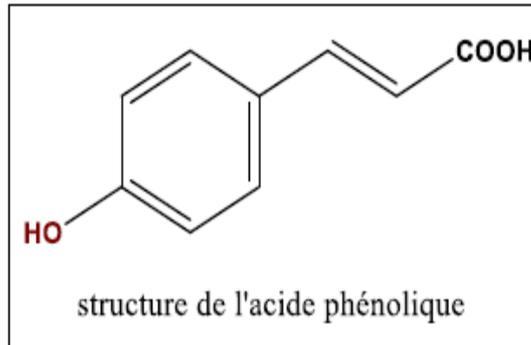


Figure 25 structure de l'acide phénolique

II.6. Les flavonoïdes

Définition

Le nom flavonoïde est dérivé du mot grec «FLAVUS» qui veut dire jaune [34]. Sont présentent la plus grande classe de polyphénols, On estime que 2% de l'ensemble du carbone photo-synthétisé par les plantes est transformé en flavonoïdes. Plusieurs études ont soulignés que les flavonoïdes de différentes sources botaniques agissent comme antioxydants puissant encor plus que la vitamine C [35].

Il y a six classes des flavonoïdes, qui diffèrent par leur structure chimique : Flavanols, flavones, flavonols, flavanones, isoflavones et anthocyanidines [36].

Structure

Structuralement les flavonoïdes ont un squelette de base commun constitué de 15 atomes de carbone assemblés en trois cycles nommés A, C et B. Selon la structure du cycle intermédiaire (cycle C) [37].

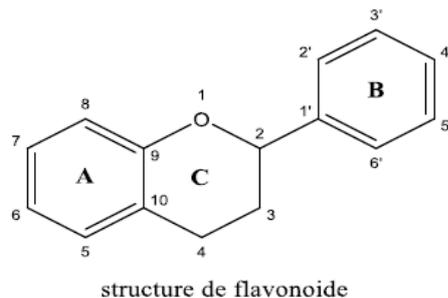


Figure 26 Structure de flavonoïde

Les flavonoïdes se répartissent en plusieurs classes de molécules dont les plus importantes sont :

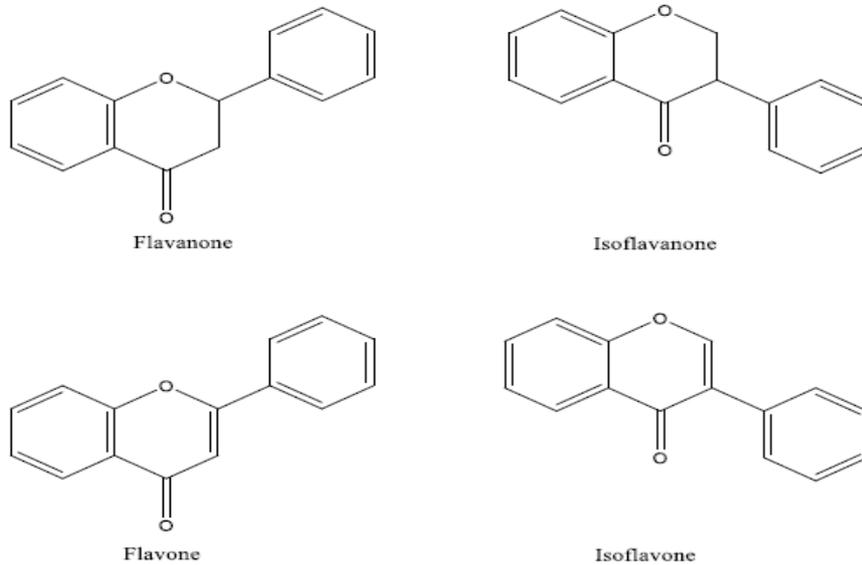


Figure 27 Les classes des flavonoides

II.7.Tanins

Définition

Les tanins sont des substances constituées par un mélange de glucosides et d'acide gallique. On les rencontre, en petite quantité, dans de très nombreuses plantes. Ce sont des substances phénoliques assez complexes, dotées de propriétés tannantes, ce qui signifie qu'elles confèrent aux peaux (par réaction avec les protéines qu'elles contiennent) [38], Quelques tanins ellagiques s'opposent à la mutagénicité de certains cancérigènes et à la transplantation de tumeurs expérimentales [32].

Structure

On distingue habituellement, chez les végétaux supérieurs, deux groupes de tanins différents par leur structures aussi bien que par leur origine biogénétiques : les tanins hydrolysables et les tanins condensés [32].

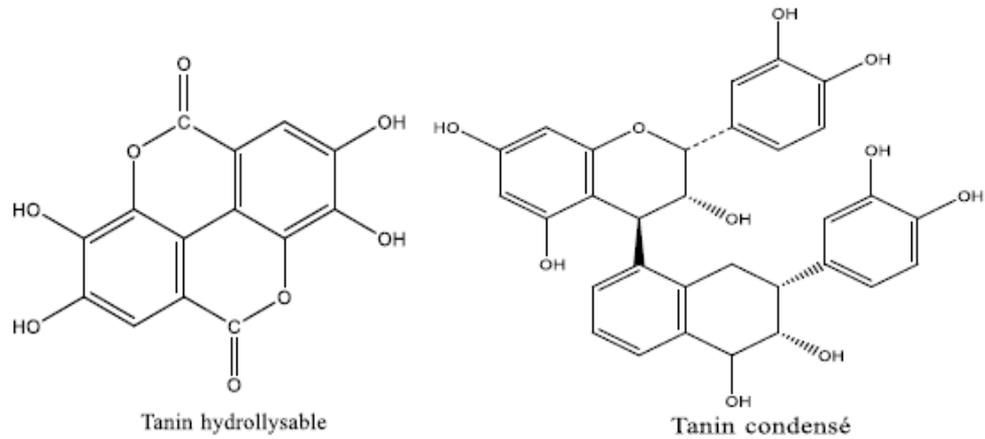


Figure 28 structures chimique de tanin condensé et tanin hydrolysable

II.8.. Les alcaloïdes

Définition

Ce sont des substances organiques, basiques, azotées, généralement hétérocycliques d'origine végétale (il n'en n'existe que des rares représentants dans le règne animal), douée de propriétés physiologiques remarquables (toxiques ou thérapeutiques) telle que la morphine, la nicotine, la strychnine ; la quinine..., éventuellement reproductibles par synthèse, azotées, de réactions alcalines plus ou moins prononcées et douées à faible dose de propriétés pharmacodynamiques marquées. Leurs noms se terminent toujours par « ine ».

Structure

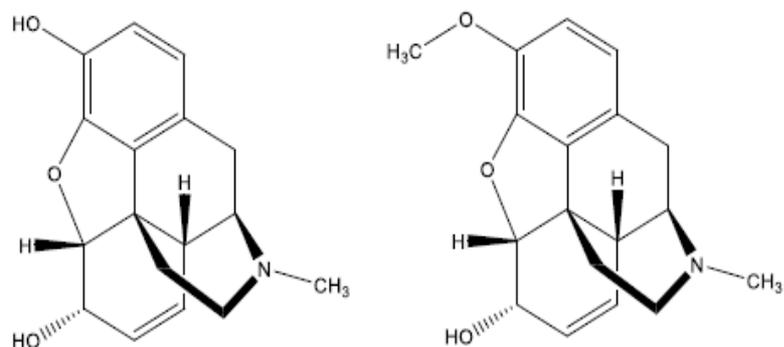


Figure 29 structures de morphines et codéine

II.9. Terpènes et stéroïdes

Définition

Les terpènes constituent une famille de composés largement répandus dans le règne végétal. Leur particularité structurale la plus importante est la présence dans leur squelette d'une unité isoprénique à 5 atomes de carbone (C₅H₈) (figure 4) (LAMARTI *et al.*, 1994). [39]

La classification des terpénoïdes est basée sur le nombre de répétitions de l'unité de base l'isoprène, on distingue: hémiterpènes (C₅), monoterpènes (C₁₀), sesquiterpènes (C₁₅), diterpène (C₂₀), ses terpènes (C₂₅), triterpènes (C₃₀), tetraterpènes (C₄₀) et polyterpènes (LOOMIS et CROTEAU, 1980). [40]

Les stéroïdes constituent une importante famille de lipides contenant de nombreuses molécules terpéniques, ils sont caractérisés par la présence d'un motif structural commun, trois noyaux à six atomes de carbones et un noyau à cinq atomes de carbones accolées (REGINALD *et al.*, 2000). [41]

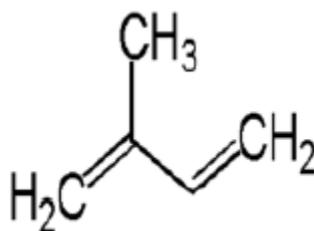


Figure 30 : Structure de l'isoprène (HINIGER, 2011).

II.10.References Bibliographies :

- [1] **Amirouche R., (2008).** Flore spontanée d'Algérie et ressources phytogénétiques. Caractérisation et stratégie de conservation. Biotech 2008, XIes Journées Scientifiques du réseau « Biotechnologies végétales / Amélioration des plantes et sécurité alimentaire » de l'Agence universitaire de la Francophonie. 30 juin-3 juillet 2008, Agrocampus Rennes, France. Page 11 12.
- [2] **III65- Godet J.D., 2007-** Arbres et arbustes aux quatre saisons. 2ème édit. Paris. P : 136.
- [3] **Lev, E., Amar, Z., (2000).** Ethnopharmacological survey of traditional drugs sold in Israel at the end of the 20th century. Journal of Ethnopharmacology 72, 191-205.
- [4] **Seigue A., 1985-** La forêt circum méditerranéenne et ses problèmes. Edit. Maison neuve et Larose. Paris. P : 138.
- [5] Bellakhdar, J., 2003. Le Maghreb à travers ses plantes: plantes, productions végétales et traditions au Maghreb. Eds. Le fenec.
- [6] Smail-Saadoun, N., 2002. Types stomatiques du genre Pistacia: PistaciaatlanticaDesf.ssp. Atlantica et Pistacialentiscus L. p369_
- [7] Belhadj, S., 2000. Les pistacheraies algériennes: Etat actuel et dégradation, Centre Universitaire de Djelfa, Algérie, p 108.
- [8] **Quezel P. et Santa S., (1962-1993) -** Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques Méridionales. Paris C.N.R.S., 2 volumes. 1170p.
- [9] **Mitcheh A., (1986).** Tous les Arbres de nos Forêts, édition Bordas, p 319
- [10] **Baudière A., Montante Y., Gauquelin Th. (2002).** Le Monde des Plantes; Intermédiaire des Botanistes, Toulouse; N° 477, pp2 – 5
- [11] Papageorgiou, V.P., Bakola,-Christianopoulou, N.M., Apazidou, K.K., E.E., 1997. Gas chromatographymass spectroscopic analysis of the acidic triterpenic fraction of mastic gum. Journal of Chromatography A. 729, 263-273
- [12](John et Raymond, 1987; 1994)
- [13] Boar, R.B., Couchman, L.A., Jacques, A.J., Perkins, M.J., 1984. Isolation from Pistacia resins of a bicyclic triterpenoid representing an apparent trapped intermediate of squalene 2, 3-epoxide cyclization. Journal of the American Chemical Society 106, 2476-2477.

Références bibliographiques

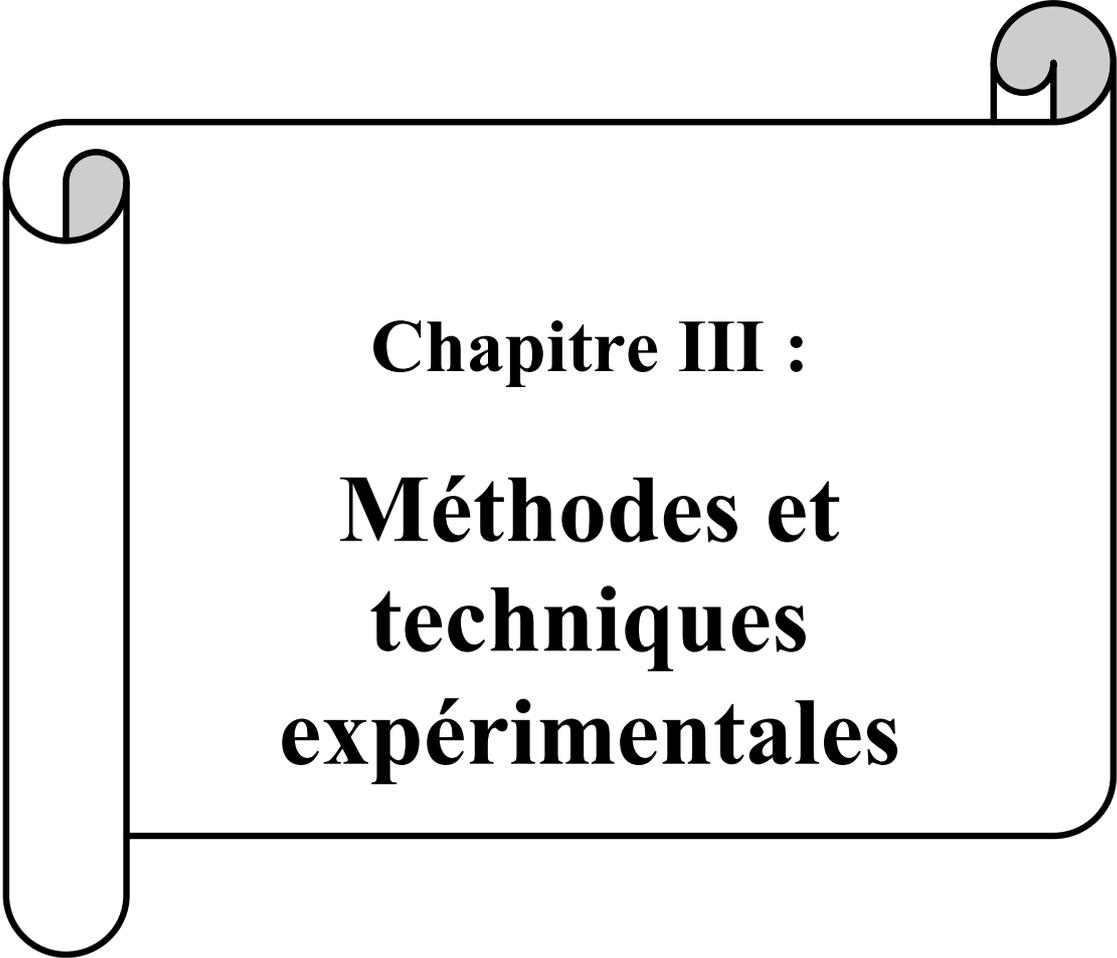
- [14] Marner, F.J., Freyer, A., Lex, J., 1991. Triterpenoids from gum mastic, the resin of *PistaciaLentiscus*. *Phytochemistry* 30, 3709-3712.
- [15] Luigia, L., Anna, S., Giuseppe, V., 2007. Identification and quantification of anthocyanins in the berries of *Pistacialentiscus* L., *Phillyrealatifolia* L. and *Rubiaperegrina* L. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 8, 360-364.
- [16] Abdelwahab, A., Bouhlel, I., Skandrani, I., Valenti, K., Kadri, M., Guiraud, P., Steiman, R., Mariotte, AM., Ghedira, K., Laporte, F., Dijoux-Franca, M-G., Chekir-Ghedira, L., 2006: Study of antimutagenic and antioxidant activities of Gallic acid and 1, 2, 3, 4, 6-pentagalloylglucose from *Pistacialentiscus*.
Confirmation by microarray expression profiling, *Chemico-Biological Interactions* 165, 1-13.
- [17] Romani, A; Pinelli P; Galardi C; Mulinacci N, 2002. Identification and quantification of galloyl derivatives, flavonoid glycosides and anthocyanins in leaves of *Pistacialentiscus* L. *Phytochemical Analysis* 13, 79-86
- [18] Kalembe D, Kunicka A (2003) Antibacterial and antifungal properties of essential oils. *Curr.Med. Chem.* 10: 813-829.
- [19] Burt S (2004) Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods a review. *Int. J. Food Microbiol.* 94: 223-253.
- [20] Gonny M, Bradesi P, Casanova J (2004) Identification of the components of the essential oil from wild Corsican *Daucuscarota*L. using ¹³C-NMR spectroscopy. *FlavourFragr. J.* 19:424-433.
- [21] Santoyo S, Caverro S, Jaime L, Ibanez E, Senorans FJ, Reglero G (2005) Chemical composition and antimicrobial activity of *Rosmarinusofficinalis*L. essential oil obtained via supercritical fluid extraction. *J. Food Prot.* 68: 790-795.
- [22] Kimbaris AC, Siatis NG, Daferera DJ, Tarantilis PA, Pappas CS, Polissiou MG (2006) Comparison of distillation and ultrasound-assisted extraction methods for the isolation of sensitive aroma compounds from garlic (*Allium sativum*). *Ultrason Sonochem.* 13: 54-60.
- [23] Delaquis PJ, Stanich K, Girard B, Mazza G (2002) Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, cilantro, coriander and eucalyptus essential oils. *Int. J. Food Microbiol.* 74: 101-109.

Références bibliographiques

- [24] Salzer UJ (1977) The analysis of essential oils and extracts (oleoresins) from seasonings a critical review. *C.R.C Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 9: 345-373.
- [25] Tomi F, Bradesi P, Bighelli A, Casanova J (1995) Computer-aided identification of individual components of essential oils using Carbon-13 NMR spectroscopy. *J. Magn. Reson. Anal.* 1: 25-34.
- [28]: N. Herzi « extraction et purification de substances naturelle comparaison de l'extraction au CO₂ supercritique et des technique conventionnelles », Université de Toulouse thèse de doctorat (2013).
- [26]. **Lide, D.R., 1996**, Handbook of chemistry and physics, CRC Press, Boca Raton (Ela.) 76e éd.
- [27] Séminaires de phytothérapie Moderne, Association Haïti-Cosmos novembre **2000**.
- [29]: L. Lakhdar « évaluation de l'activite anti bacterienne d'huile essentielle marocaines sur aggregatibacteractinomycetemcomitans », université Mohamed V de rabat, thèse de doctorat (2005).
- [30]: E. Beneteaud « les technique extraction », comité français du parfum, document ressource (2011).
- [31]: D. Anne claire, D. Ianis, V. Marie alix « atelier sante environnement risque et bénéfiques possibles des huiles essentielles », (2007-2008).
- [8] Livre "Grimoire des plantes", Edition **Morigane**, pp 6-7, **2003**.
- [32] **Benarous K**, « Effets des extraits de quelques plantes médicinales locales sur les enzymes: a-amylase, trypsine et lipase », Mémoire de fin d'étude d'Ingénieur d'état en génie biologique (université Amar Telidji Laghouat), **2009**.
- [33] **Bruneton J**, « Pharmacognosie Photochimie Des Plantes Médicinales », 3ème édition, technique et Documentation Lavoisier ; Paris ; France, **1999**.
- [34] **Bahaz M et Rachdi H**, « Quantification des principes actifs (Les composés phénoliques) de *Rhazinolepis Lonadoides Coss* (Tichert) », Mémoire de fin d'étude d'ingénieur (université de Ouargla), **2010**.
- [35] **Ferhat M; Kadi I et Lahouaou A** « Recherche de substances bio actives de *centaurea microcarpa Coss* et dur », Mémoire de Diplôme des Etudes Supérieures en Biologie (DES) (université de Mohamed BOUDIAF - M'SILA), **2009**, P 10.

Références bibliographiques

- [36] **Mohemmedi Z**, « Etude du pouvoir antimicrobien et antioxydant des huiles essentielles et flavonoïdes de quelques plantes de la région de Tlemcen », Thèse pour l'obtention du diplôme de Magister (Université Abou BakrBelkaïd Tlemcen), **2006**.
- [37] **Ayad R**, « recherche et détermination structurel des métabolites secondaires de l'espèce: *Zygophyllum cornutum* », Thèse pour l'obtention du diplôme de Magister (université Mentouri de constantine), **2008**, P55.
- [38] **Benhamza L**, « Effets biologiques de la petite centauree *Erythraeacentaurium*. Thèse Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat d'état (Université Mentouri de constantine) », **2008**.
- [33] **Bruneton J**, « Pharmacognosie Photochimie Des Plantes Médicinales », 3ème édition, technique et Documentation Lavoisier ; Paris ; France, **1999**.
- [39] **LAMARTI A., BADOUC A., DEFFIEUX J., CARDE J., 1994-** Biogenèse des monoterpènes. Journal de pharmacologie, 13: 69-118.
- [40] **LOOMIS D., CROTEAU R., 1980-** The biochemistry of plants. Lipids: structure and function. Academic Press, San Francisco, 4: 364-410.
- [41] **REGINALD H., GARRETT C., GRISHAM M., 2000-** Biochimie. Tec et Doc, Paris: 238



Chapitre III :
Méthodes et
techniques
expérimentales

III.1 Matériels et techniques :

III.1.1 Matériel végétal :

La plante de Pistacia de la partie aérienne a été récoltée au mois de mars et d'avril dans la commune d'ouled Khaled. Wilaya de Tiaret.

III.1.2 Extraction des huiles essentielles :

L'extraction des huiles essentielles de la partie aérienne de la plante a été effectuée par hydro-distillation dans un appareil appelé Clevenger (figure III.1).

La distillation a été réalisée par ébullition dans un ballon tri cols de 100 g de matière végétale avec 600 ml d'eau, l'ensemble est porté à ébullition pendant 3 heures, les vapeurs d'eau chargées d'huiles essentielles, en traversant le réfrigérant se condensent et chutent dans une ampoule à décanter, l'eau et l'huile se séparent par différence de densité.



Figure 31 :Dispositif utilisé pour l'hydro-stillation des feuilles de la plante de Pistacia .



Figure 32 : Huile essentielle de Pistacia.

Après la récupération de l'huile dans une bouteille en verre, nous avons constaté que la couleur de cette huile est blanche, transparente et cela peut être due à la composition de Pistacia. L'huile essentielle extraite de notre plante figure III.2 a été stocké à 6 °C dans un tube à essai à l'obscurité en présence de sulfate de magnésium anhydre à l'abri de la lumière.

III.1.3 Détermination du rendement en huile essentielle :

Le rendement d'une extraction sera calculé par le rapport entre la masse de l'huile essentielle extraite et la masse de la matière première végétal (en poudre). Le rendement exprimé en pourcentage est calculé par la formule suivante :

$$R(\%) = (M_{HE} / M_{MV}) \cdot 100 \quad III . 1$$

R : rendement de l'extraction en %.

M_{HE} : masse de l'huile essentielle extraite en (g).

M_{MV} : masse de la matière végétale en (g).

$$R(\%) = (0,15/100) \cdot 100 = 0,15\%$$

Le rendement en HE de l'absinthe égale à 0,15%.

La valeur de rendement est très petite car la récupération de l'huile de Pistacia est très difficile à extraire, malgré nous avons essayé plusieurs reprise afin d'augmenter la valeur de rendement.

III.1.4 Test phytochimique :

Dans la première dominante qui est plus classique, consiste à réaliser un criblage des principales familles chimiques présentes dans la plante étudiée (*Pistacia* : PI) et à réaliser les tests biologiques préliminaires sur les extraits brutes. Ces extraits naturels contiennent, en effet, de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins,...), aisément disponibles, renouvelables et pouvant offrir des propriétés inhibitrices de la corrosion pour de nombreux alliages métalliques.

Notre but dans cette partie est détecté différentes familles de composés existants dans la plante *Pistacia* par la méthode la plus simple « Test phytochimique ».

III.1.4.1 Préparation de l'échantillon :

Dans cette partie nous avons travaillé sur la partie aérienne de la plante (feuilles et les tiges). Les parties aériennes sont séchées à l'ombre à température ambiante (environ 30 à 35°C) pendant deux semaines, puis elles sont écrasées dans un mortier avant de passer au travers d'un tamis ensuite finement pulvérisées au moulin.

Les tests phytochimiques ont été réalisés sur les extraits de la plante préparés par infusion avec l'eau distillée.



Figure 33 : Plantes de Pistacia séchée et broyée.

III.1.4.2. Infusion :

On verse 150 ml de l'eau bouillante sur 25g de Pistacia en poudre puis on laisse reposer, le mélange est mixé pendant 15 min, le produit obtenu a été filtré avec du papier filtre.

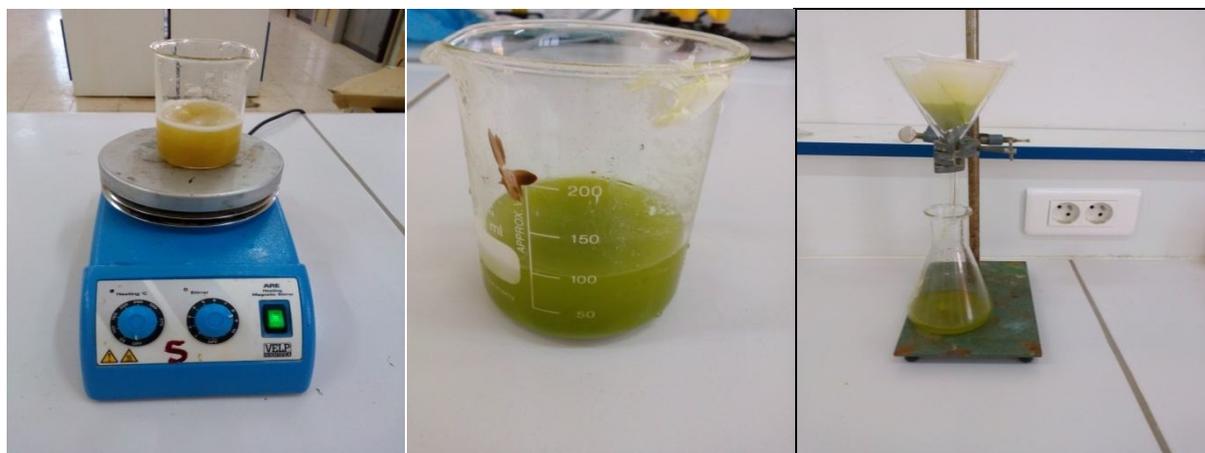


Figure 34 Etapes de la préparation de l'extraire de plante de Pistacia par la méthode d'infusion.

III.1.4.3. Réaction de caractérisation :

Le screening phytochimique est le moyen indispensable pour mettre évidence la présence des groupes de la famille chimique présente dans une drogue donnée.

Toutefois, ce screening phytochimique ne renseigne pas sur la nature des molécules chimiques, bien entendu les tests de caractérisation phytochimique présentent des imprécisions, car ils sont basés en partie sur l'analyse qualitative.

Le principe est soit basé sur la formation de complexes insolubles en utilisant les réactions de précipitations, soit sur la formation de complexes colorés en utilisant des réactions de coloration (conjugaison ou instauration dans molécule). Les résultats sont classés en [1] :

- Réaction très positive +++
- Réaction moyennement positive ++
- Réaction louche +
- Réaction négative –

III.1.5. Synthèse qualitative :

III 1.5.1. Stérol et terpènes

Nous avons introduit 210 ml d'éther de pétrole avec 5ml de poudre, nous avons filtré le mélange et après vaporisé.

Le résidu obtenu est mélangé avec 0,5ml d'acide acétique et 0,5ml chloroforme et 1ml d'acide sulfurique concentré.

Au point de contact entre les deux liquides, il y a l'apparition d'un cercle violet ou marron puis il devient gris, la présence des stérols et terpène.

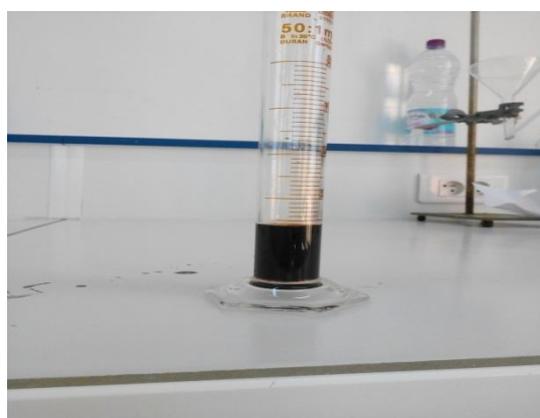
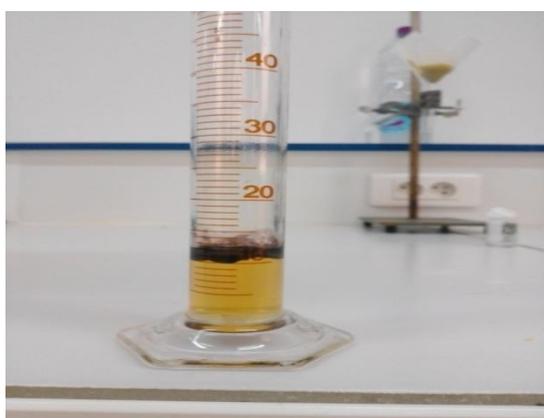


Figure 35 Mise en évidence des stérols et terpènes.

La figure 34 montre l'apparition d'un cercle violet et après le mélange devient gris ce qui confirme la présence des stérols et terpène

III. 1.5.2 .Tanins :

A 2ml d'extrait sont additionnées quelques gouttes de FeCl_3 2% permet de détecter la présence ou non de tanins, l'apparition d'une coloration bleu-noir ou vert-noir indique respectivement la présence de tannoïdes ou de tanins vrais.

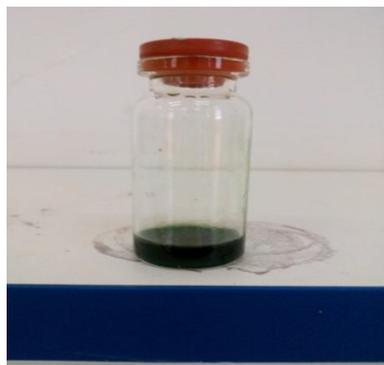


Figure 36 : Mise en évidence des tanins.

Nous avons observé une formation d'un précipité avec l'ajout de réactif Mayer, ce qui confirme la présence des alcaloïdes par cette méthode.

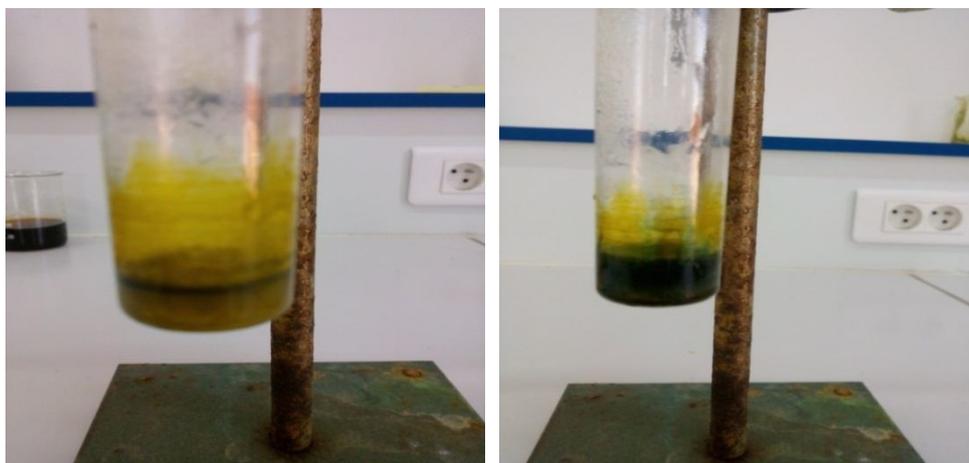


Figure 38 Mise en évidence des Alcaloïdes par réactif Wagner.

Nous avons aussi observé la présence des alcaloïdes par le réactif Wagner, par la formation d'un précipité.

III.1.5.4. Saponines [5] :

10 ml de l'extrait aqueux ont été versés dans un tube à essai, le tube agité pendant 15 secondes et puis il a été laissé reposer durant 15 min, la hauteur de la mousse est mesurée. L'évaluation de présence des saponines est comme suite :

- Pas de mousse = test négatif
- Mousse moins de 1 cm = test faiblement positif
- Mousse de 1-2 cm = test positif
- Mousse plus de 2 cm = test très positif



Figure 39 Mise en évidence des saponines.

La figure 39 montre l'apparition très remarquable du moussage par une hauteur dépassant 1 cm, ce qui confirme une forte présence des saponines dans la plante de Pistacia.

III.1.5.5. Flavonoïdes

Les flavonoïdes, pigment quasiment universels des végétaux, constituent une grande famille de composé très souvent abondamment présent dans les plantes. Plusieurs tests de caractérisation permettant de mettre en évidence différents types de flavonoïdes

Nous avons introduit 5 ml de l'extrait de Pistacia avec quelques gouttes d'HCl concentré en présence de trois ou quatre tournures de magnésium. Le changement de coloration est observé, virage au rouge (flavonones), virage au rouge propre (flavonols), rouge violacée (flavanones et flavanols) [2].



Figure 40 : Mise en évidence des flavanones et des flavanols.

Nous avons observé un changement de couleur à rouge violacée, après l'ajout de tournures de magnésium dans la solution, montrant et confirmant la présence des flavoflavanones et flavanols.

Les résultats obtenus par les tests de la phytochimie effectués sur la plante de Pistacia ont été récapitulés sur le Tableau III.3

Tableau 3 : Calibrage photochimiques de l'extrait de la plante de Pistacia.

Test		Extrait de Pistacia
Tanins		++
Saponines		++
Flavonoïdes		++
Alcaloïdes :	Test 1	++
	Test 2	++
Stérol et terpènes		++

D'après le tableau 3 nous remarquons que l'extrait de la plante de Pistacia est très riche en quantités importantes de substances organiques tels que : Tanins, Saponines, Flavonoides.....

Vu à la richesse de la plante de Pistacia par des composés organiques cycliques oxygénés et azotés, nous avons étudié le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier par l'addition de l'huile de cette plante (Pistacia) en milieu acide.

III.2. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide H₂SO₄ 1N :

Cette étude sera évaluée par la méthode gravimétrie lors de cette étude expérimentale, le système (métal / solution) considérée est composé par :

- Une électrode en acier au carbone.
- Un milieu acide sulfurique 1 N.

La vitesse de corrosion déterminée par la méthode la plus simple : Méthode gravimétrie (perte de masse). Nous avons étudié l'effet de la température sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en absence et en présence de l'huile. Puis, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption (ΔG , E_a , ΔH et ΔS) à partir des isothermes d'adsorption.

III.2.1. Préparation de l'échantillon :

La composition chimique de l'acier au carbone est présentée dans le tableau III.2 :

Tableau 4 : Teneur de masse de l'impureté présente dans l'acier au carbone.

Élément	C	Si	Mn	S	Cr	Ti	Ni	Co	Cu	Fe
%	0,37	0,23	0,68	0,016	0,07	0,011	0,059	0,009	0,16	Balance

Avant chaque mesure, l'acier est mécaniquement poli sous eau au papier abrasif de grosseurs différent (180, 360, 800, 1200), dégraissé dans l'acide sulfurique 8%, rincé à l'eau distillée et l'acétone et enfin l'échantillon est séchée sous un flux d'air avant utilisation.

III.2.2. préparation de solution :

Le milieu corrosif est une solution d'acide sulfurique 1N obtenu par dilution de l'acide concentré commerciale de H₂SO₄ à 96% avec l'eau distillée. Les concentrations utilisée de l'huile (Pistacia) pour l'inhibition sont variés de 0,5 à 3g/l. Ces concentrations ont été déterminées après l'étude de la solubilité de l'huile dans le milieu corrosif de H₂SO₄Cl 1N.

III.2.3. méthode gravimétrie :

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple de ne pas nécessiter un appareillage compliqué. Elle nécessite uniquement une balance de haute précision d'erreur de 10^{-4} minimum, mais elle ne permet pas l'approche des mécanismes mise en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon métallique de surface (S), lorsque celui-ci est immergé pendant le temps (t_{im}), dans une solution agressive.

La vitesse de corrosion déterminée par l'équation suivant :

$$\text{Sachant que } V_{cor} = \Delta m / (S.t) \quad \text{III.1}$$

$$\Delta m = m_i - m_f \quad \text{III.2}$$

III.2.4. Dispositif expérimental de corrosion :

Avant toutes mesures, les échantillons subissant un polissage au papier abrasif, suivi d'une mesure des dimensions à savoir l'épaisseur et le diamètre à l'aide d'un pied à coulisse. Après, suivi d'un dégraissage par l'acétone et d'un lavage à l'eau distillée, et d'un séchage à l'aide d'un séchoir électrique.

Une fois la préparation de l'état de surface est achevé, l'échantillon est pesé et introduit immédiatement dans l'électrolyte (solution acide sulfurique H_2SO_4 1N de volume 100 ml). La température de cette dernière a été variée entre 25 à 50°C à l'aide d'un bain marie, ces échantillons sont attachés avec un fil en nylon et en immergés dans des béchers contenant du H_2SO_4 1N sans et avec addition de différentes concentrations de l'HE de Pistacia (pour $T = 25^\circ C$). Après une durée d'immersion bien déterminée. Les pièces sont lavées, séchées et en fin pesées.

La figure suivant montre le dispositif utilisé pour les mesures gravimétrique.

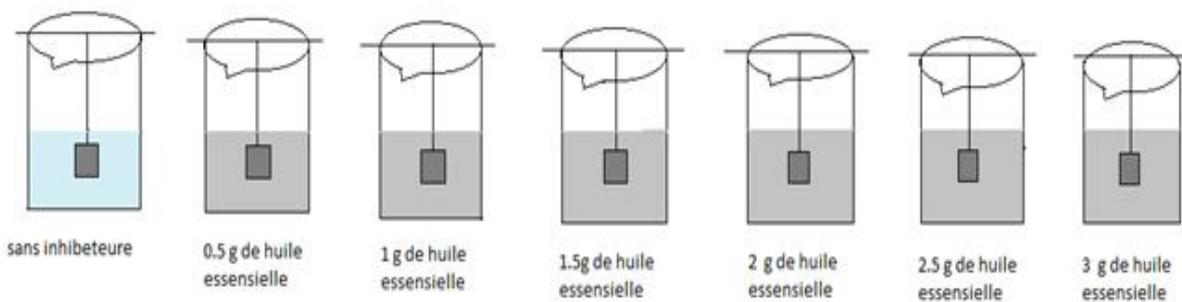


Figure 41 : Dispositif expérimental de corrosion.

III.3. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier

La vitesse de corrosion de l'acier au carbone sans et avec l'huile essentielle de Pistacia est calculée à partir des mesures de perte de masse avant et après un temps d'immersion (1h, 2h, 4h et 6h) dans un milieu acide (H_2SO_4 1N). Pour des raisons de reproductibilité, les mesures de perte de poids sont répétées trois fois pour chaque échantillon dans un nouveau milieu. Le tableau III.5 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier (V_{cor} en $mg/cm^2 \cdot h$) à différentes concentrations de l'huile de Pistacia et en fonction du temps d'immersion ($t_{im}= 1h,2h,4h$ et 6h).

Tableau 5 : Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile essentielle de Pistacia a différents concentration a différents temps d'immersion.

$C_{inhibiteur}$ (g/l)	V_{cor} ($mg/cm^2 \cdot h$)			
	$t_{im} = 1h$	$t_{im} = 2h$	$t_{im} = 4h$	$t_{im} = 6h$
0	115,139	105,137	75,17	60,129
0,5	95,79	79,169	62,14	53,22
1	85,613	75,588	58,15	47,72
1,5	79,02	66,7	54,24	43,987
2	72,77	60,87	50,86	43,424
2,5	63,85	53,89	47,53	43,205
3	60,21	49,85	47,32	41,18

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminuée progressivement en fonction de la concentration de l'HE de Pistacia jusqu'à atteindre une valeur de concentration optimale de 2,5g/l, et prend une valeur d'environ 63,85 $mg/cm^2 \cdot h$ pour un $t_{im} = 1h$ et prend une valeur d'environ 53,89 $mg/cm^2 \cdot h$ pour un $t_{im} = 2h$, prend une valeur d'environ 47,53 $mg/cm^2 \cdot h$ pour un $t_{im} = 4h$ et prend une valeur d'environ 43,205 $mg/cm^2 \cdot h$ pour un $t_{im} = 6h$. Ces résultats indiquent que l'HE de Pistacia ne possède pas vraiment d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 1N.

On constate aussi que la vitesse de corrosion diminue avec le temps d'immersion, ce qui explique que l'huile s'adsorbe beaucoup mieux où une grande quantités se fixent sur la surface de l'acier à des temps d'immersion plus grands empêchant la dissolution de l'acier.

L'évolution de la concentration de l'inhibitrice de l'HE de Pistacia à 25°C sur la vitesse de corrosion est regroupées sur la figure 41.

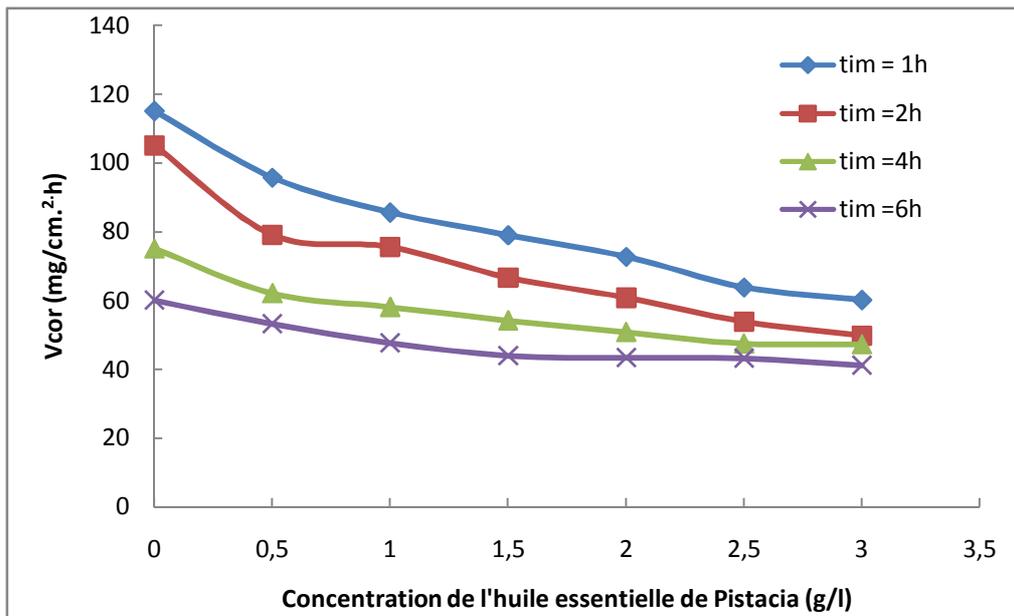


Figure 42 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile essentielle de Pistacia et à différents temps d'immersion.

La figure 42 montre clairement la diminution de la vitesse de corrosion avec l'ajout de l'HE de Pistacia à différentes concentrations pour les quatre temps d'immersion. Cette figure montre aussi la stabilité de la vitesse après l'ajout de 2,5 g/l de l'huile. A cet effet, on peut dire qu'une grande quantité d'huile s'absorbe en première temps, et après la vitesse diminue légèrement. Mais cette diminution est insuffisante pour protéger la dissolution de l'acier et bloquer les sites actifs trouvés sur la surface de l'acier.

Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier

Les valeurs de la variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile durant les quatre temps différents d'immersion dans H_2SO_4 1N sont regroupées dans le tableau 6.

$$E (\%) = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \cdot 100 \quad \text{III.2}$$

Tableau 6 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier a différentes concentration de l'huile essentielles de pistacia.

$C_{\text{inhibiteur}} \text{ (g/l)}$	$E \text{ (\%)}$			
	$t_{\text{im}} = 1\text{h}$	$t_{\text{im}} = 2\text{h}$	$t_{\text{im}} = 4\text{h}$	$t_{\text{im}} = 6\text{h}$
0,5	16,80	24,70	17,33	11,49
1	25,64	28,11	22,64	20,64
1,5	31,37	36,56	27,84	26,85
2	36,80	42,10	32,34	27,78
2,5	44,54	48,74	36,77	28,15
3	47,71	52,59	37,05	31,51

D'après les résultats de tableau 6 nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente en fonction de concentration de l'HE de Pistacia. Elle est de l'environ 17% pour une concentration de l'huile 0,5 g/l, et lorsqu'on ajoute 2,5g/l prend une valeur d'environ 37 % pour un $t_{\text{im}} = 1\text{h}$. Par contre l'efficacité inhibitrice pour un $t_{\text{im}} = 6\text{h}$ est plus faible (d'environ 11,5 %) après un ajoute d'une quantité de 0,5g/l et prend une valeur d'environ 28 % pour une concentration de 2,5g/l. Nous remarquons aussi que l'efficacité se stabilise à une valeur bien définie après l'ajout de 2,5 g/l de l'huile, et cela pour les quatre temps d'immersion. Nous constatons aussi que l'augmentation du temps de séjour diminue l'efficacité inhibitrice de corrosion, ce qui montre peut être l'agressivité du milieu.

La Variation de l'efficacité inhibitrice de l'HE de Pistacia en fonction de la concentration en milieu H_2SO_4 1N et en fonction du temps d'immersion est illustrée sur la figure 42.

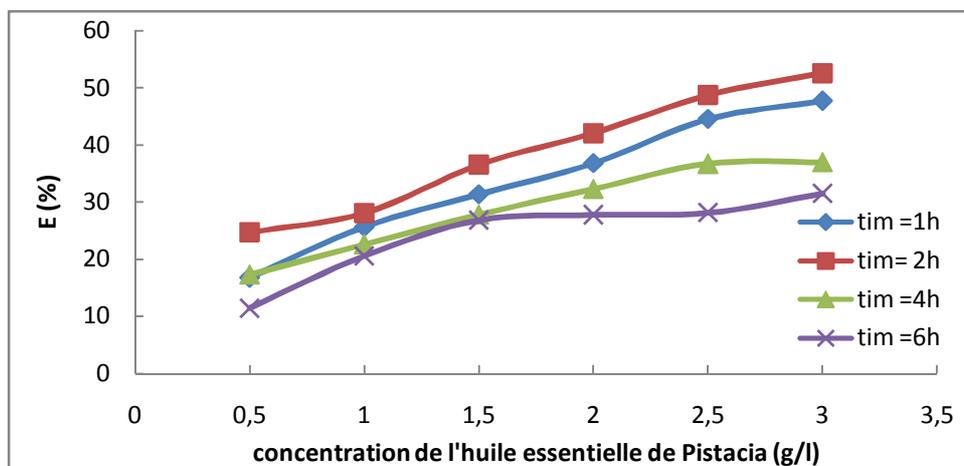


Figure 43 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile essentielle de pistacia a différents temps d'immersion.

D'après cette figure, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice augmente en fonction de la concentration de l'huile pour les quatre temps d'immersion, cependant, elle est un peu grande dès qu'on ajoute une petite quantité de l'huile essentielle de Pistacia pour les quatre temps d'immersion. Nous remarquons aussi que le temps de séjour diminue l'efficacité inhibitrice, montrant que l'adsorption de l'huile n'a pas pu adsorber une bonne quantité durant l'augmentation du temps d'immersion. Nous constatons aussi que l'efficacité trouvées par cette huile n'est pas suffisante pour avoir une bonne efficacité, montrant l'agressivité de ce milieu.

III.4. Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme d'adsorption.

L'efficacité d'inhibition dépend :

- Du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur ;
- de la fixation de la molécule d'inhibiteur sur le métal ;
- de la stabilité du complexe ;

Dans notre travail, nous avons choisi le modèle adsorption le plus adéquat (Langmuir).

Langmuir suppose l'existence à la surface d'un nombre fixe de site énergiquement identique, chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule.

Le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations est déterminé à partir des mesures gravimétrique par l'équation suivant [7]:

$$\theta = \frac{m_0 - m_{inh}}{m_0 - m_m} \quad \text{III.5}$$

Le réaménagement de cette relation donnée :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad \text{III.6}$$

La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) par l'équation de van'thoff [8]:

$$K = \frac{1}{55,5} e^{\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}} \quad \text{III.7}$$

K : désigné le coefficient d'adsorption

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

R : la constante de gaz parfait en ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

55,5 est la concentration de l'eau en solution ($mol \cdot l^{-1}$).

T : la température en (K).

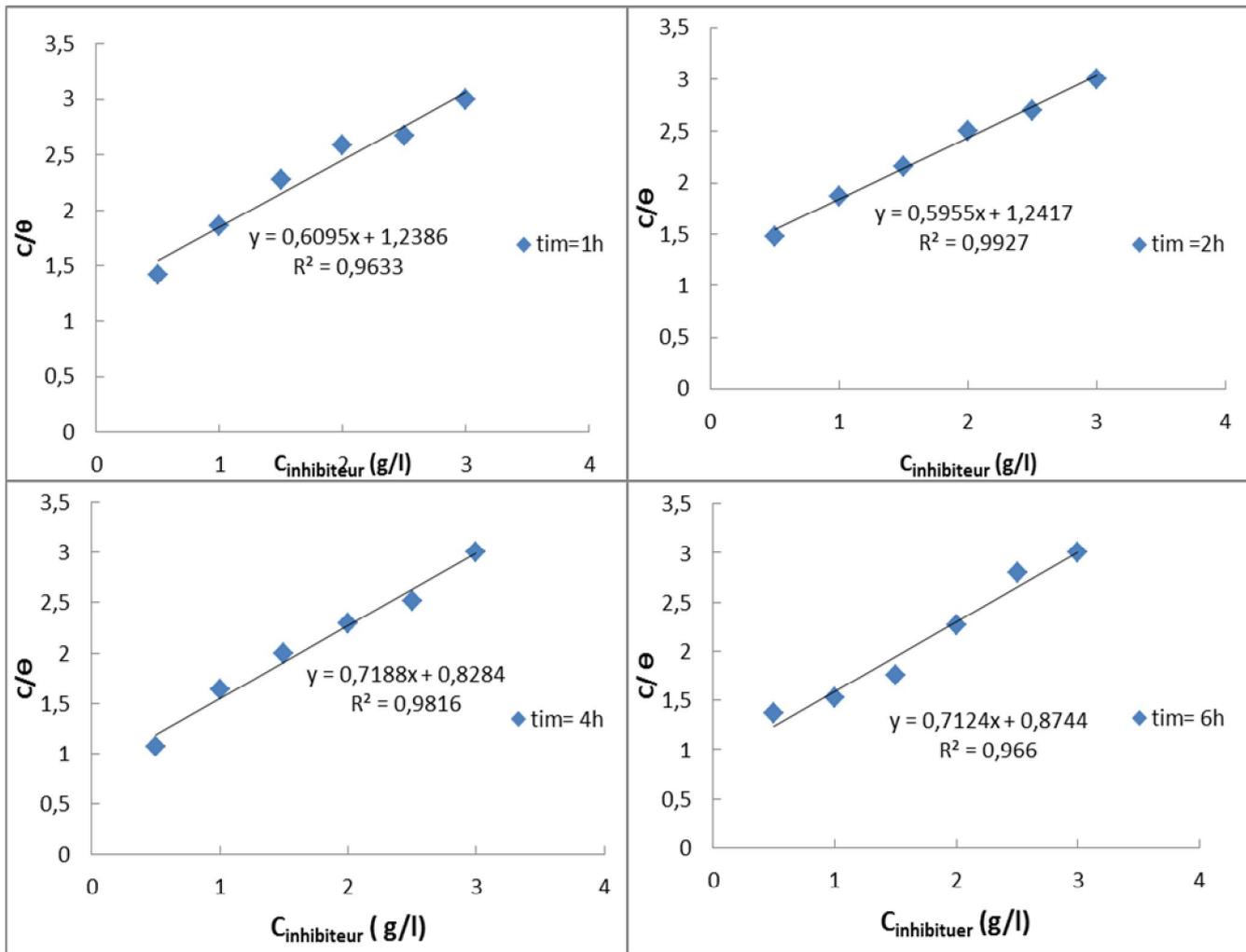


Figure 44 : Isotherme d'adsorption de langmuir (C_{inh}/θ en fonction C_{inh}) de l'huile essentielle de pistacia.

Le tracé C_{inh}/θ en fonction de la concentration de Pistacia pour les quatre temps d'immersion (1h, 2h, 4h et 6h) à 25°C en milieu acide sulfurique donne un droit linéaire (figure 44). Cela montre que l'adsorption de l'HE de Pistacia sur la surface de l'acier en milieu sulfurique obéit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. A cet effet, nous pouvons dire que l'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier est monocouche, limitant forcément l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat.

Le coefficient de corrélation (R^2) a été utilisé pour choisir convenable notre modèle, on constate que les coefficients de corrélation linéaire sont proche de 1. L'ordonnée à l'origine de cette droite donne la valeur $1/K$ et à partir de cette valeur, on déduit la valeur de K .

Les valeurs de K et ΔG_{ads} sont résumée dans le tableau suivant .

Tableau 7 :enthalpie libre standard de l'adsorption de l'huile essentielle de pistacia sur la surface de l'acier a differets tamps d'immersion.

HE Pistacia	tim =1h		tim= 2h		tim = 4h		tim = 6h	
	K(g/l)	$-\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	K(g/l)	$-\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	K(g/l)	$-\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	K(g/l)	$-\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
	0,81	9,43	0,80	9,40	1,21	10,42	1,14	10,28

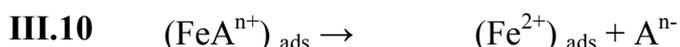
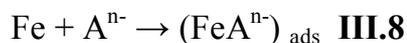
Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la monocouche adsorbée à la surface métallique.

Généralement les valeurs absolues de ΔG°_{ads} , voisines de 20 KJ.mol⁻¹ ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (physisorption), alors que celle proches de 40 KJ.mol⁻¹ ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [9].

Alors les valeurs de ΔG°_{ads} calculées, dans notre étude, qui sont inférieures à 20 KJ.mol⁻¹, indiquant que l'adsorption la plus dominante de l'HE de Pistacia sur la surface de l'acier est de type physique.

III.5. Mécanismes de dissolution de l'acier en milieu H₂SO₄ contient de l'huile essentielle de Pistacia:

Le très grand nombre de recherches menées sur la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄. Quelques auteurs ont proposé le mécanisme de la corrosion de l'acier dans le milieu acide [10], suivant les réactions :



L'évolution cathodique de l'hydrogène est représentée par les réactions suivantes :



III.6. Effet de la température du milieu

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur. L'augmentation de la température peut avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. En effet, une élévation de température favoriserait la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [4]. Cette partie du travail consiste à étudier l'effet de l'augmentation de la température du milieu H_2SO_4 1N sur les propriétés anticorrosion de l'acier pour une concentration bien définie de l'huile essentielle de Pistacia (2,5 g/l) avec des temps d'immersion différents ($t_{im} = 1h, 2h, 4h$ et $6h$).

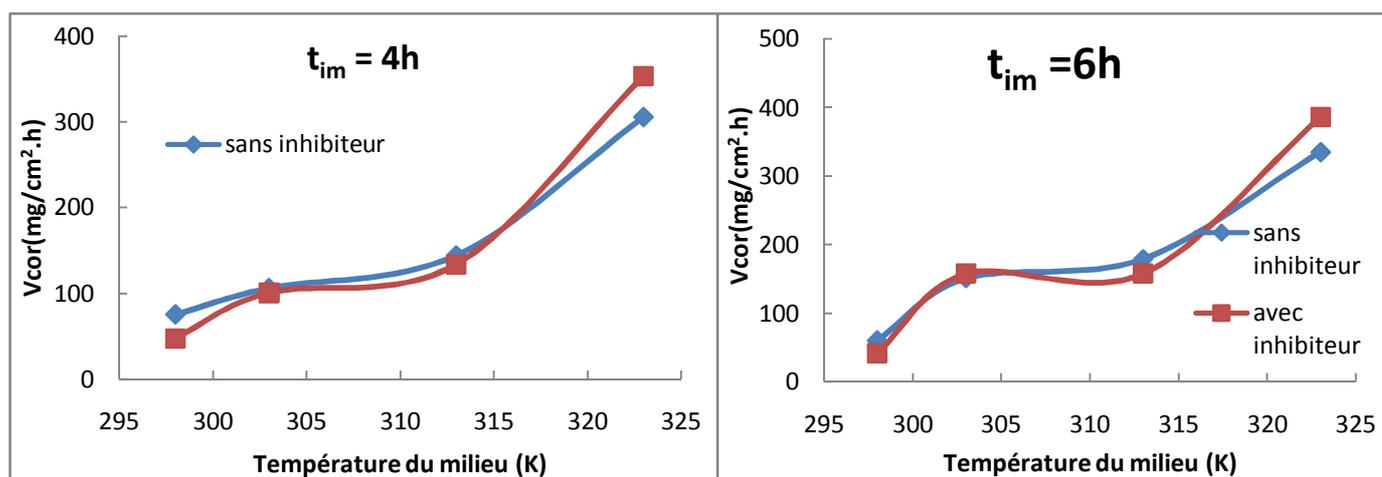


Figure 45 :Variation de la vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile essentielle de pistacia (2,5 g/l) en fonction de temperature du milieu H2SO4

D'après la figure 45 nous constatons que l'augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier est en fonction de la température du milieu, malgré la présence une concentration optimale de l'HE de Pistacia (2,5g/l), ce qui explique que la couche formée sur la surface de l'acier par l'adsorption de l'huile est détruite de plus en plus par l'augmentation de la température permettant l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat ce qui conduisant à la dissolution de l'acier.

III.6.1. Loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius permet de décrire la variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu. La loi d'Arrhenius est donc une loi empirique, ce qui signifie qu'elle est basée sur des résultats observés expérimentalement dans un grand nombre de cas (équation III.4) [5].

$$\log(V_{cor}) = \log(K) - \frac{E_a}{2,303 RT} \quad \text{III.4}$$

- V : Vitesse de corrosion ($\text{mg. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) ; T : Température en K
- R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
- E_a : Energie d'activation d'Arrhenius donnée en J.mol^{-1} .

Le tracé $\log(V)$ en fonction de l'inverse de la température de la solution de H_2SO_4 1N sans et avec l'ajout de l'huile essentielle de Pistacia donne une droite linéaire (figure 46.47). La pente de cette droite donne la valeur de $-\frac{E_a}{2.303RT}$

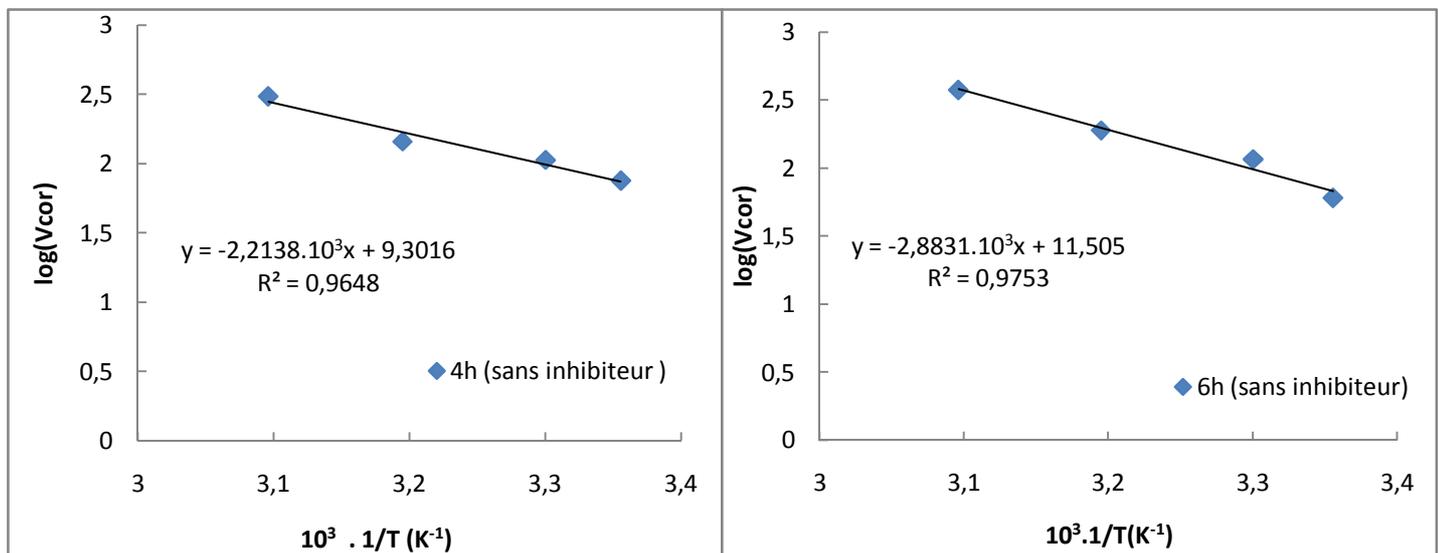


Figure 46 : Courbe d'Arrhenius de $\log(V_{corr})$ en fonction de la température du milieu sans l'huile essentielle de pistacia.

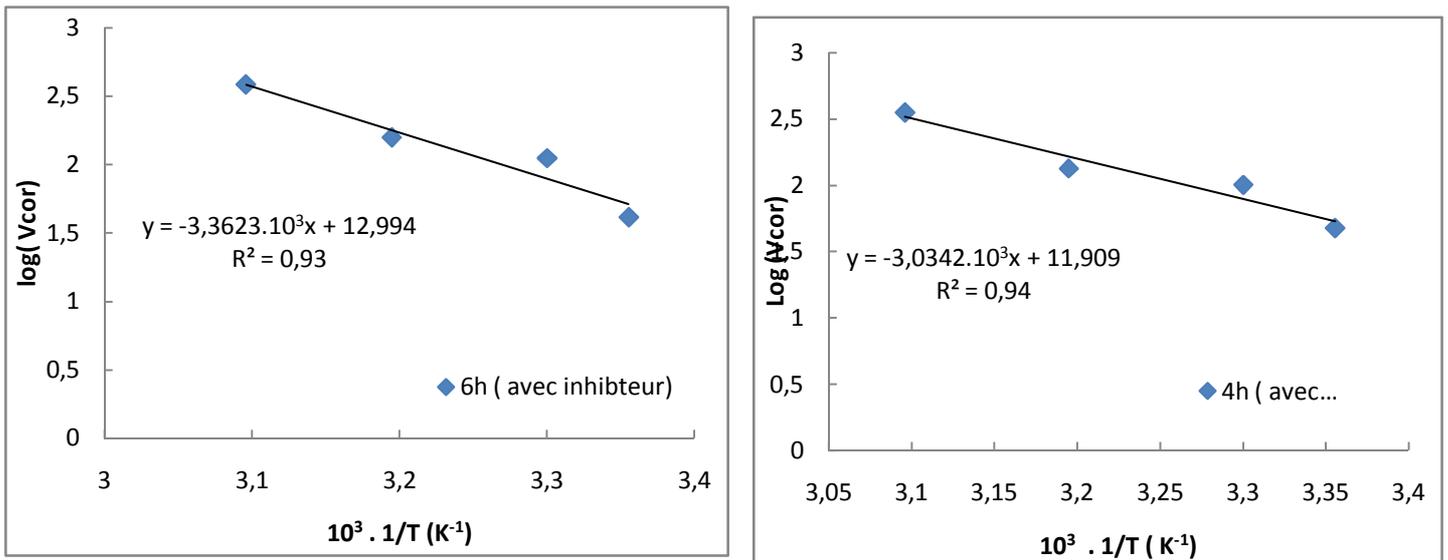


Figure 47 : Courbe d'Arrhenius de log (V_{corr}) en fonction de la température du milieu avec l'huile essentielle de pistacia.

Ces courbes montrent que la variation du log (V_{corr}) en fonction de l'inverse de la température est sensiblement linéaire et suite la loi d'Arrhenius aussi bien en absence qu'en présence de Pistacia (R², le coefficient de corrélation est d'environ 1). Ces résultats nous a permis de calculer les valeurs de l'énergie d'activation à partir de la pente (-E_a /R).

Les valeurs d'énergies d'activation sont calculées à partir des pentes des droites de Pistacia (Figure 46.47). Les valeurs obtenues sont regroupées sur le tableau 8.

Tableau 8 : Energie d'activation de l'adsorption de l'huile essentielle de pistacia (2.5g) sur la surface de l'acier a differents concentration et differents temps d'immersion.

E _a (kJ.mole ⁻¹)			
tim= 4h		tim = 6h	
Sans inhibiteur	Avec inhibiteur	Sans inhibiteur	Avec inhibiteur
18,41	27,75	23,97	25,22

En 1965, radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison, il distingue [13-14] :

- Les inhibiteur pour les quels $E_a^{inh} > E_a$ qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaison faible), ce type de liaison sensibles à la température ne permet pas de lutte efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

- Les inhibiteur pour lesquels $E_a^i < E_a$ ces inhibiteur présentent quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température, les molécules organiques de inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes (chimisorption).
- Les inhibiteur pour les quels $E_a^i = E_a$ cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protection avec la température, très peu de composé appartiennent à cette dernière catégorie.

Nous avons aussi remarqué que la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'huile augmente en fonction de temps d'immersion et sa valeur est plus grande que 40 kJ/mole, suggérant que l'adsorption peut être attribuée à la chimisorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone [11, 12].

D'après le tableau III.8, nous constatons que les valeurs de l'énergie d'activation obtenue en présence l'HE de Pistacia est légèrement supérieure qu'en absence de cette dernière. Cependant nous pouvons dire que l'augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'huile peut être attribuée à la physisorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier carbone Nous pouvons dire que la valeur l'énergie d'activation est au voisinage de valeur 20KJ/mol sans et avec huile, confirmant que le processus de l'adsorption est de nature électrostatique (liaison faible de Van Der Walls)[11-12].

III. 6.2.L'enthalpie et l'entropie d'adsorption

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, et ce selon l'équation suivante [15] :

$$V_{cor} = \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{ads}}{R}\right) \quad \text{III.5}$$

Où V_{cor} : la vitesse de la réaction ; H_{ads} : l'enthalpie d'adsorption (J.mole⁻¹); S_{ads} : l'entropie d'adsorption(J. mole⁻¹ .K⁻¹) ; R: Constante des gaz parfaits (R = 8,314 J.mol⁻¹ .K⁻¹) ; T : température du milieu (K) ; N : nombre d'Avogadro (6,022 .10²³ molécule .mole⁻¹) et h : constante de Plank (6,626 .10⁻³⁴J.sec .mole⁻¹)

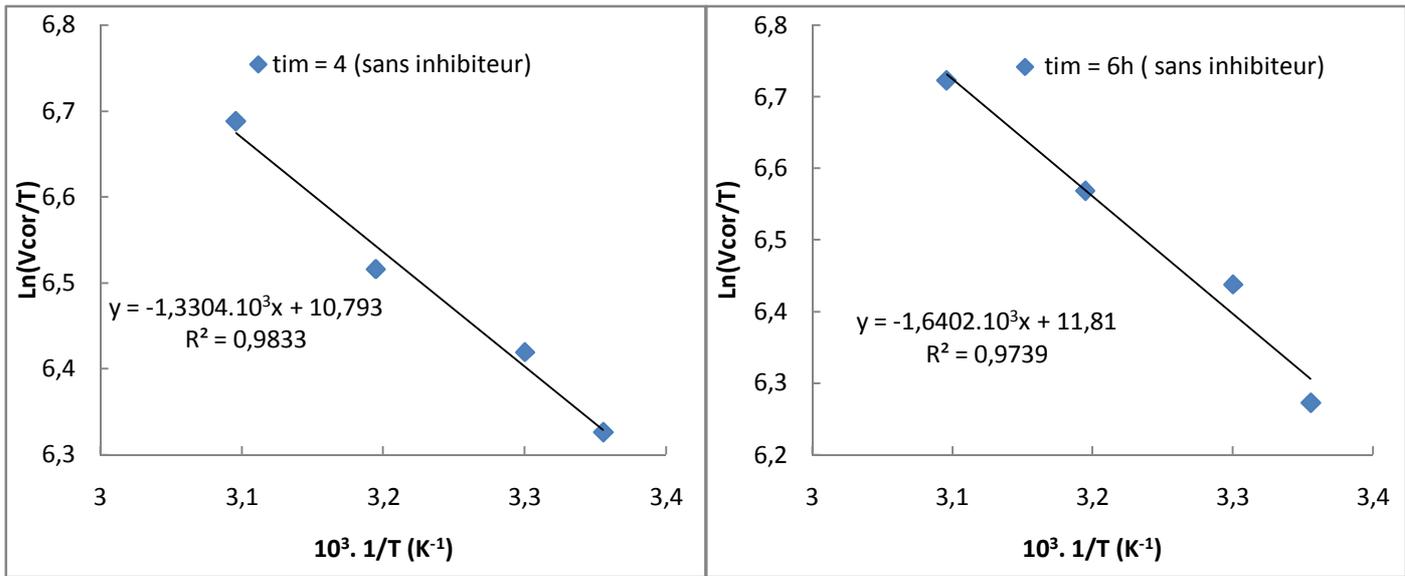


Figure 48 Courbe de $\ln (V_{cor}/T)$ en fonction $(1/T)$ de l'acier immergé dans la solution H_2SO_4 1N pendant (4h,6h) sans l'ajout de l'huile essentielle.

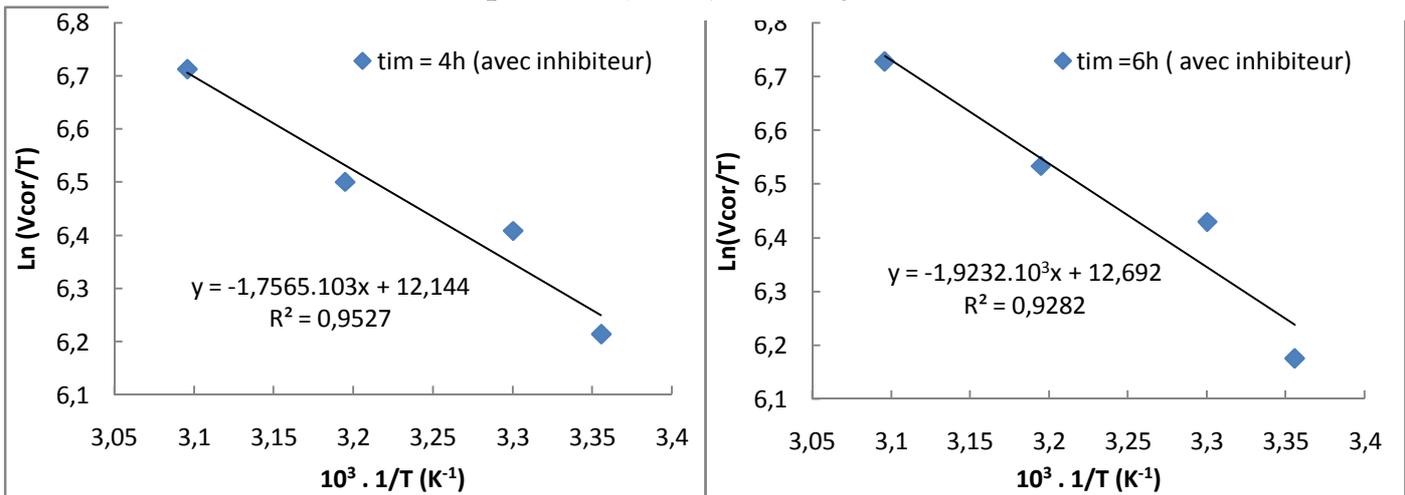


Figure 49 : Courbe de $\ln (V_{cor}/T)$ en fonction $(1/T)$ de l'acier immergé dans la solution H_2SO_4 1N pendant(4h ,6h) avec l'ajout d'huile essentielle (2.5g/L)

Les figures 48 (a et b) illustrent la variation du $\ln (V_{cor}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et avec l'ajout de l'huile essentielle des noix de SM (2,5 g/l). Les droites obtenues ont une pente égale à $-\left(\frac{\Delta H_{ads}}{R}\right)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_{ads}}{R}$. Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_{ads} et ΔS_{ads} . Les valeurs des enthalpies ΔH_{ads} et des entropies ΔS_{ads} sont données dans le tableau 9

Tableau 9 : parametres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle de pistcia (2.5g/l) sur la surface de l'acier a differents temperatures.

tim=4h				tim = 6h			
Sans inhibiteur		Avec inhibiteur		Sans inhibiteur		Avec inhibiteur	
ΔH°_{ads} (KJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔH°_{ads} (KJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔH°_{ads} (KJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔH°_{ads} (KJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
11,06	107,81	14,60	96,57	13,64	99,35	15,99	92,02

D'après les résultats obtenus, nous concluons que :

Les valeurs positives de ΔH_{ads} indiquent l'existence du phénomène d'adsorption endothermique de l'huile à la surface de l'acier, d'autre cas les valeurs élèves et négative de l'entropie ΔS_{ads} signifïes qu'il y'a diminution du désordre lors de la transformation des réactif en complexe fer-molécule active dans la solution.

Les données thermodynamique confirent la physisorption d'HE de Pistacia sur la surface de l'acier en milieu H₂SO₄ 1N.

Conclusion :

A partir des résultats phytochimique, gravimétrique, les valeurs des paramètres de thermodynamiques et le mécanisme d'huile essentielle de la plante Pistacia vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier carbone en milieu H₂SO₄ 1 N peut être résumé ainsi :

- Les tests phytochimiques révèlent la présence de plusieurs familles chimique tels que les flavonoïdes, les alcaloïdes, les tanins...etc.
- L'évaluation de la corrosion par l'ajout de l'huile essentielle de Pistacia montre que cette huile ne joue pas un bon inhibiteur de corrosion de l'acier, car son efficacité inhibitrice prend une valeur maximale de l'ordre de 52,59 % pour un temps d'immersion de deux heures et pour une concentration optimale de 2,5g/l à 25°C. L'étude en fonction du temps d'immersion a montrée que efficacité diminue avec augmentation du temps d'immersion et que l'adsorption de l'huile se fait par adsorption physique et suite l'isotherme de Langmuir.
- L'étude de la variation de la température a montré que la vitesse de corrosion augmente avec augmentation de température. Les données de paramètres thermodynamiques calculées pour l'huile essentielle de Pistacia confirment l'adsorption physique de cette l'huile sur la surface métallique.

Référence :

- [1] : M .Badiaga « étude ethnobotanique, phytochimique et l'activité biologique de *nauclea latifolia* Smith, une plante médicinale africaine récolté au mali », université blaise pascale, thèse doctorat(2012).
- [2] : M .Debray, H .Jacquemin, R .Razafindrambo, travaux et document de l'ors tom. Paris(1971).
- [3] : A .Kalla « étude et valorisation des principes actifs de quelque plantes du sud algérien », université Mentouri- Constantine, thèse de doctorat(2012).
- [4] : Y .Bekro, J. Bekro, B .Boua, H. Fezan, « étude ethnobotanique et screening phytochimique de *caesalpinia benthiana* herend et zarucchi », article sciences a nature Vol. 4 :217-225, (2007).
- [5] : G. Koffi, K. Bengré, Z. Guédé, D. Traoré, A. Laurent, « screening phytochimique de quelque plante médicinales ivoiriennes utilisées en pays krobou (agboville, cote. D'ivoir », article sciences a nature Vol.6 :1-15(2009).
- [6] : [http:// WWW.memoireonline.com](http://WWW.memoireonline.com), screening phytochimique.
- [7] : L. Sail, F. Ghomari, A. Bezzar, O. Benali, « la perte de masse dans l'inhibition de corrosion d'un acier », lebanese science journal. Vol.14. P87-106 .(2013).
- [8] :L. Larabi, O. Benali, Y. Harek « corrosion inhibition of copper in 1M HNO₃ solution by N-phényloxalicydihydrazide and oxalic N-phényl hydrazide, N-phénylthiosemicarbazide », portugaliae electrochimica Acta 24, 337-3346(2006).
- [9] : M. A. Khenadeki « étude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un l'acier au carbone par les dérivé de basse en milieu chlorhydrique », université Abou Bekrbelkaid -Tlemcen, mémoire de magister (2013).
- [10] :A.Singh, I. Ahmad, V. K. Singh, &M. A. Quraishi, Journal of Solid State Electrochemistry, 15,1087–1097, (2011).
- [11] :J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani et J. P. Crousier, Materials Chemistry, 7 (1982) 587.
- [12] :T. Szauer, A. Brandt, Electrochim. Acta, 26,1257 (1981).
- [13] : M. Faustin « étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M, université des antilles et de la guyane, thèse de doctorat (2013).
- [14] : S. Saadoune « synthèse et caractisation d'inhibiteur bi fonctionnes application à la corrosion des aciers de construction » université Ferhat Abbas- Setif, mémoire de magister (2010).

[15] : M. Lebrini « synthèse et études physico- chimique de nouveaux thiadiazoles inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide », université de Lille, thèse de doctorat (2005).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est étudié les propriétés d'un nouveau inhibiteur de corrosion dit inhibiteur vert (huile essentielle). Cet inhibiteur est non toxique et biodégradable.

L'obtention l'huile essentielle de la partie aérienne de la plantes Pistacia a été accomplie par hydro distillation à l'aide d'un dispositif de type Clevenger.

L'objet de notre travail est porté sur l'utilisation de l'extrait de Pistacia afin d'offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier en milieu acide sulfurique 1 N.

La démarche de cette étude s'est articulée autour de deux axes principaux : le premier axe comporte deux cas : le premier cas a été d'isoler des métabolites secondaires et de leur attribuer des propriétés biologiques par les tests activités Biologiques.

Nous avons effectué un screening phytochimique de la plante de Pistacia afin d'identifier la nature des principaux métabolites secondaires présents. Nous avons identifié la présence des alcaloïdes, des flavonoïdes, des tannins, des quinones libres et des saponines, et l'absence des glycosides dans les organes étudiée de cette plante Pistacia. La présence de ces composés permet de repousser à travailler à la protection de l'acier contre la corrosion.

Le deuxième cas a été consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur de l'huile essentielle de Pistacia sur l'acier au carbone en milieu H_2SO_4 1N. Nous avons utilisé la méthode gravimétrique pour étudier l'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température du milieu sur les processus de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminuée tandis que l'efficacité croit avec la concentration de l'huile essentielle de Pistacia et atteinte d'une valeur maximale de 52,5 % à une concentration de 2,5 g/l à $t_{im} = 2h$.

L'effet du temps d'immersion a également été réalisé, cette étude effectuée pour une concentration de 2,5g/l a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique.

Nous avons remarqué que la vitesse de corrosion avec la présence de l'huile croit avec la température, ce qui conduit à dire que la couche déposée sur la surface ne résiste

Conclusion générale

pas, et n'empêche pas l'infiltration de l'électrolyte vers la surface de l'acier. La variation linéaire de C/θ avec leur concentration, montrent que l'effet inhibiteur obéit l'isotherme de Langmuir, signifiant que l'adsorption de l'huile essentielle de Pistacia est spontanément sur la surface de l'acier. Cette adsorption est monocouche limitant l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat.

L'effet de la température a été étudié sur l'intervalle 25 -50°C afin d'évaluer le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier par l'huile de Pistacia à une concentration optimale (2,5g/l). A cet effet, l'augmentation de la vitesse de corrosion avec la température suggère que la couche de l'huile qui est formée sur la surface de l'acier est détruite par la température

Une approche thermodynamique, se fait permettant de quantifier plusieurs paramètres thermodynamiques à savoir, les énergies d'activation (E_a), les enthalpies d'activation (ΔH°_{ads}) et les entropies d'activation (ΔS°_{ads}).

L'énergie d'activation (E_a) en présence l'huile de Pistacia est légèrement supérieure que celle en absence de l'huile et de l'ordre d'environ de 27.75Kj/mole. Cela peut être expliqué que l'huile de Pistacia s'adsorbe à la surface de l'acier par des liaisons faible et ceci explique que l'adsorption est physique. La valeur de l'enthalpie d'activation (ΔH°_{ads}) reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier et la valeur élevée de l'entropie d'adsorption (ΔS°_{ads}) illustrant que le phénomène d'adsorption entre les molécules de l'huile et la surface de l'acier est peut être, ce qui donne une couche plus adhérente.

En fin nous souhaiterons que cette étude contribue d'une manière ou d'une autre à la valorisation des produits naturels en tant qu'inhibiteurs biodégradables, ces derniers présentent un intérêt économique important à l'heure où les inhibiteurs organiques synthétisés sont toxiques et très coûteux.