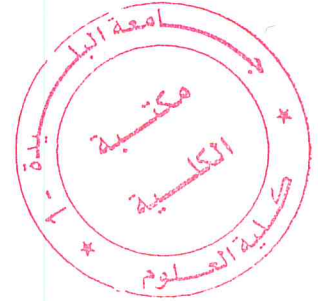


Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ BLIDA 1



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire Présenté par

Melle El BEY IMENE

En vue d'obtenir le diplôme de Master

Domaine Science de la matière
Filière Chimie
Option Chimie des substances naturelles

Titre

**Etude de l'inhibition électrochimique des huiles essentielles
extraites d'Armoise blanche et la Rue de montagne**

Soutenu le 29 Septembre 2014, devant le jury composé de :

M. El HATTAB	Pr	Président	Université de Blida
S. KASMI	MCA	Examinatrice	Université de Blida
H. BOUTOUMI	MCA	Promoteur	Université de Blida
R. MAHDAOUI	MCB	Promotrice	Université de Blida

Remerciements

Avant tout nous remercions Dieu « ALLAH » le tout puissant de nous avoir accordé la force,

le courage et la patience pour terminer ce travail

Je remercie mes encadreurs de leur grand aide durant la réalisation de mon travail, ils m'ont orienté nous vers le succès avec leur connaissances et partageants des idées et aussi l'encouragement tout on long de mon épreuve, comme ils ont été présent à tout moment qu'on a besoin d'eux

: M. Boutoumi H.

Et Mm Mahdaoui R. (Co- encadreur)

Grand merci à Pr. M. ELHATTAB d'avoir accepté la présidence du jury de mon travail.

Je désire aussi remercier Mme S. KASMI pour toute sa disponibilité et son aide.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance pour tous les enseignants qui ont contribué à ma formation

En fin, tous ceux qui ont pratiqué de près ou de loin par la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

*Aujourd'hui, ici rassemblés auprès des jurys,
Nous prions dieu que cette soutenance
Fera signe de persévérance
Et que nous serions enchantés
Par notre travail honoré
Je dédie cette mémoire à*

A ma très chère mère FATMA ZOHRRA

*Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le
symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et
l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et
de prier pour moi.*

*Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond
amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et
t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

A mon Père abd elouahab

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le
respect que j'ai toujours eu pour vous.
Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et
ma formation.*

*A mes frères Fares et aymen
Et à tous ceux qui me sont chers.*

IMENE EL BEY

المخلص:

الزيوت الطيارة المستخرجة من نبات الشيح و الفيجل الجبلي بتقنيتين : التقطير بالبخار التي تعود بمردود 2.14% لنبات الشيح و 3.3% للفيجل الجبلي و 0.65% للشيح ، 0.8% للفيجل الجبل بواسطة الميكروويف، تم اختبارها باسم مثبطات التآكل للألومنيوم في حمض الكلور بتركيز 1 مول/ل و ذلك باستخدام قياسات الفقدان في الكتلة والطريقة الكهروكيميائية. و تبين معدل سرعة التآكل بوجود الزيوت الطبيعية. تم زيادة كفاءة تثبيط مع زيادة تركيز الزيت : إلى 79% في 2 مل / لتر للنبات الشيح و 52%. للفيجل الجبلي. تأثر درجة الحرارة على سلوك تآكل الألومنيوم وتبين أن فعالية المواد الطبيعية تتناقص مع زيادة درجة الحرارة. كلمات البحث: الزيوت الطيارة؛ الشيح. الفيجل الجبلي. التآكل؛ تثبيط. الألومنيوم.

Résumé :

Les Huiles essentielles extraites de l'Armoise blanche (Ar) et Ruta de montagne (Rm) par deux techniques d'extractions : hydrodistillation avec un rendement de 2.14% pour (Ar) et 3.3% pour (Rm) et 0.65% (Ar), 0.8% (Rm) par hydrodistillation assistée par micro-onde, et testé comme inhibiteurs de corrosion de l'aluminium dans un milieu HCl 1 M en utilisant des mesures de perte de masse et la méthode électrochimique. Les huiles naturelles réduits la vitesse de corrosion. L'efficacité de l'inhibition a été augmenté avec la teneur en huiles pour atteindre 79% à 2 ml/ l pour (Ar) et 52% pour (Rm). Les inhibiteurs agissent comme inhibiteur cathodique. L'effet de la température sur le comportement à la corrosion de l'aluminium indique que l'inhibition de l'efficacité des substances naturelles diminue avec l'augmentation de la température.

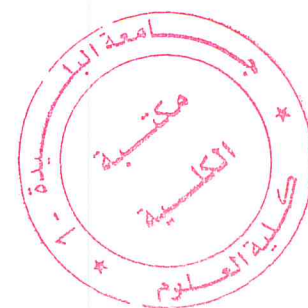
Mots-clés : huiles essentielles ; Artemisia ; Ruta montana ; corrosion ; inhibition ; aluminum.

Abstract :

The Essential Oils extracted from white Artemisia (Ar) and Ruta montana (Rm) by two extractions techniques: hydrodistillation with a yield of 2.14% for (Ar) and 3.3% for (Rm) and 0.65% (Ar) , 0.8% (Rm) by microwave, and tested as corrosion inhibitors for aluminum in HCl medium 1M using weight loss measurements and electrochemical method. The naturally oils reduces the corrosion rate. The inhibition efficiency was increased with the oil content to 79% at 2 ml / l (Ar) and 52% (Rm). The inhibitors act as cathodic inhibitor. The effect of temperature on the corrosion behavior of the aluminum indicates that inhibition efficiency of the naturals substances decreases with the rise of temperature.

Keywords: essential oils; Artemisia; Ruta montana; corrosion; inhibition; aluminum.

Liste des abréviations



HE	Huile essentielle
AFNOR	Association Française de Normalisation
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
IRTF	spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier
°K	Degré Kelvin
°C	Degré Celsius
I₂₀	Indice à 20 °C
I_A	Indice d'acide
I_E	Indice d'ester
I_s	Indice de saponification
M_{HE}	Masse d'huile essentielle
M_{MV}	Masse de la matière végétale
R	Rendement en huile essentielle
t	Temps
%	Pourcentage
W	La vitesse de corrosion
E	L'efficacité inhibitrice

Liste des figures

Figure 1.1 : l'Artemisia herba-alba	6
Figure 1.2 : la Rue de montagne	10
Figure 2.1 : Coupe transversale d'un canal résinifère.....	14
Figure 2.2 : Poches sécrétrices dans O. dictamnus.....	14
Figure 2.3 : Illustration schématique du développement des glandes productrices d'huile essentielle.....	15
Figure 2.5 : exemples de quelques sesquiterpènes	16
Figure 2.6 : exemples de quelques aromatique	17
Figure 2.7 : montage d'entraînement à la vapeur d'eau	19
Figure 3.1 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques dans le cas d'une étude en milieu acide	24
Figure 3.2 : Représentation schématique des modes d'absorption de molécule organique inhibitrices sur une surfaces métallique.....	25
Figure 4.1 : les espèces étudiées d'Armoise blanche et Ruta montana	31
Figure 4.2 : Schéma directeur de l'expérimentation	32
Figure 4.3 : Montage expérimental de l'extraction par hydrodistillation.....	33
Figure 4.4 : Huile essentielle d'Armoise blanche	34
Figure 4.5 : Montage expérimental de l'extraction par hydrodistillation assistée par micro-onde	35
Figure 4.6 : Réfractomètre d'Abbe.....	38
Figure 4.7 : Des différentes étapes d'indices d'acide	39
Figure 4.8 : Etapes de détermination d'indice d'ester	40
Figure 4.9 : Un spectrophotomètre IRTF à transformée de fourrier	41
Figure 4.10 : Pastilleuse.....	42
Figure 4.11 : Illustration de méthode des antibiogrammes	43
Figure 4.13 : Echantillon pour la gravimétrie	46
Figure 4.14 : Échantillon utilisé dans la technique électrochimique	47
Figure 4.15 : Montage expérimental de gravimétrie	48

Figure 4.16 : Dispositif expérimental de technique électrochimique	48
Figure 5.1 : Evolution du rendement de l'huile essentielle d'Armoise blanche en fonction de la durée d'extraction	52
Figure 5.2 : Evolution du rendement de l'huile essentielle de la Rue de montagne en fonction de la durée d'extraction.....	53
Figure 5.3 : Huiles essentielles d'Armoise blanche et Rue de montagne	54
Figure 5.4 : Spectre infrarouge d'huile essentielle d'Armoise blanche extraite par hydrodistillation	56
Figure 5.5 : Spectre infrarouge d'huile essentielle de Rue de montagne extraite par hydrodistillation	57
Figure 5.6 : l'effet des huiles essentielles A et B sur Escherichia coli	59
Figure 5.7 : l'effet des huiles essentielles A et B sur Staphylococcus aureus	59
Figure 5.8: l'effet des huiles essentielles A et B sur Salmonella typhi	60
Figure 5.9 : l'effet des huiles essentielles A et B sur Bacillus subtilus.....	60
Figure 5.10: Histogramme des diamètres d'inhibition des bactéries	61
Figure 5.11: variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'huile essentielle d'Armoise blanche (A) et Rue de montagne (B) dans HCL 1M à 20°C.....	63
Figure 5.12 : variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteurs dans HCL 1M à 20°C	63
Figure 5.13 : la vitesse des différentes concentrations avec et sans inhibiteur (Armoise) dans une solution 1M HCl, 1h d'immersion, T=20, 30,40 et 50°C	65
Figure 5.14 : l'efficacité d'inhibition de HE d'Armoise blanche dans une solution 1M HCl, 1h d'immersion, T=20, 30,40 et 50°C.....	66
Figure 5.15 : la vitesse des différentes concentrations avec et sans inhibiteur (Rue de montagne) dans une solution 1M HCl, 1h d'immersion, T=20, 30,40 et 50°C	67
Figure 5.16 : l'efficacité d'inhibition de HE de la Rue de montagne dans une solution 1M HCl, 1h d'immersion, T=20, 30,40 et 50°C s.....	68
Figure 5.17 : Evolution du potentiel de corrosion $E_{corr}=f(t)$ de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en (HA).....	69
Figure 5.18 : Evolution du potentiel de corrosion $E_{corr}=f(t)$ de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en (HB).....	70
Figure 5.19 : courbe de polarisation anodique et cathodique de l'aluminium dans HCl 1M ..	70

Figure 5.20 : courbe de polarisation anodique et cathodique de l'aluminium dans HCl 1M..

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Quelques usages traditionnels de Ruta.....	11
Tableau 4.1 : Conditions opératoires de l'hydrodistillation.....	34
Tableau 4.2 : Conditions opératoires de l'hydrodistillation assistée par micro-onde.....	36
Tableau 4.3 : Caractéristiques des souches microbiennes testées	44
Tableau 4.4 : Composition de l'alliage 2017	46
Tableau 5.1 : Rendement en huiles essentielles d'Armoise blanche	51
Tableau 5.2: Rendement en huiles essentielles de la Rue de montagne	51
Tableau 5.3 : Caractéristiques organoleptiques des huiles essentielles d'Armoise blanche et de Rue de montagne	54
Tableau 5.4: Tableau récapitulatif des caractéristiques des huiles essentielles.....	55
Tableau 5.5: Diamètres (mm) des zones d'inhibition d'huile essentielle	58
Tableau 5.6: Relation entre le diamètre d'inhibition et la sensibilité des souches	58
Tableau 5.7: vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations d'huile essentielle d'Armoise blanche et Rue de montagne pour la corrosion d'aluminium dans HCL 1M pendant 1	62
Tableau 5.8: la vitesse des différentes concentrations d'inhibiteur HE d'Armoise blanche à différentes températures.....	64
Tableau 5.9: L'efficacité des différentes concentrations d'inhibiteur d'Armoise blanche à différents températures.....	65
Tableau 5.10: la vitesse des différentes concentrations d'inhibiteur HE de Rue de montagne à différentes températures.....	66
Tableau 5.11: L'efficacité des différentes concentrations d'inhibiteur de Rue de montagne à différents températures.....	67
Tableau 5.12 : Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différente concentration en (HA)	72
Tableau 5.13 : Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différente concentration en (HB).....	72

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Présentation des espèces étudiées	3
1. Armoise blanche « Artemisia herba alba » :	4
1.1. Introduction :	4
1.2.. Historique et origine de « Artemisia herba-alba » :Produits :	4
1.3. Classification :	5
1.4. Caractéristiques botanique et écologique :	5
1.5. Usages traditionnels:	7
1.6. Composition chimique :	7
1.7. Les huiles essentielles d'Artemisia herba alba :	7
2. Rue de montagne « Ruta montana L » :	8
2.1. Introduction :	8
2.2. Classification :	9
2.3. Caractéristiques botanique et écologique :	9
2.4. Usages traditionnels :	10
2.5. Composition chimique :	11
Chapitre 2 : Généralité sur l'huile essentielle	12
1. Définition :	13
2. Répartition, localisation :	13
3. Rôle des huiles essentielles dans la plante :	15
4. Composition Chimique des Huiles Essentielles :	16
4.1. Les monoterpènes :	16
4.2. Les sesquiterpènes :	17

4.3.	Les composés aromatiques :	17
5.	Procédés d'extraction des huiles essentielles :	18
5.1.	Hydrodistillation :	18
5.2.	Entraînement à la vapeur d'eau :	18
5.3.	Hydrodiffusion :	19
5.4.	Extraction assistée par micro-onde :	20
5.5.	L'expression à froid :	20
Chapitre 3 : Etude de l'inhibition de corrosion		21
1.	Introduction :	22
2.	Protection par inhibition :	23
2.1.	Les types des inhibiteurs :	23
2.1.1.	Selon le mécanisme d'action :	23
2.1.2.	Selon la nature de l'inhibiteur :	26
2.2.	Inhibiteurs de corrosion à base des plantes : huiles et extraits de plantes	27
2.2.1.	Inhibiteurs à base des huiles :	27
2.2.2.	Inhibiteurs à base d'extraits :	28
2.3.	les méthodes d'évaluation de la corrosion :	28
2.3.1.	Méthode par perte de masse (gravimétrie) :	28
2.3.2.	Méthodes électrochimiques :	29
Chapitre 4 : Matériels et Méthodes		30
1.	Introduction :	31
Partie I		31
1.	Récolte, traitement et conservation :	31
2.	Extraction dès l'huile essentielle des espèces étudiées :	32
2.1.	Extraction par hydrodistillation (appareil de type Clevenger) :	33
2.2.	Hydrodistillation assistée par micro-onde :	35
3.	Détermination du rendement d'extraction :	36

4.	Cinétique d'extraction :	37
5.	Propriétés physico-chimiques et organoleptiques :	37
5.1.	Mesure des indices physiques :	37
5.1.1.	Détermination de l'indice de réfraction : (Norme NF T 75-112) :	37
6.	Mesures des indices chimiques :	38
6.1.	Détermination de l'indice d'acide : (Norme NF (T 75-103).....	38
6.2.	Détermination de l'indice d'ester : (AFNOR NF T 75-104 : 1994)	39
6.3.	Propriétés organoleptiques :	41
7.	Analyse par spectroscopie Infrarouge a transformé de Fourier (FTIR) :	41
8.	Etude de toxicité d'Armoise blanche et Rue de montagne :	42
8.1.	L'aromatogramme :	42
8.2.	Les souches bactériennes choisies :	43
8.3.	Protocole expérimental :	44
Partie II	45
1.	Introduction :	45
2.	Préparation des surfaces :	45
2.1.	Polissage :	46
2.2.	Préparation et usinage des échantillons :	46
2.3.	Préparation des solutions :	47
3.	Etude gravimétrique :	47
4.	La méthode électrochimique :	48
Chapitre 5 :Résultats et Discussion	50
Partie I	51
1.	Le rendement en huile essentielle :	52
1.1.	Rendement en huile essentielle d'Armoise blanche :	53
1.2.	Rendement en huile essentielle de la rue de montagne :	54

2.	Variation du rendement en huile essentielle de la durée d'extraction :	52
2.1.	Armoise blanche :	52
2.2.	la Rue de montagne :	53
3.	Caractéristiques organoleptiques :	54
4.	Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles étudiées :	55
5.	Analyse de l'huile essentielle par spectrométrie infrarouge (IRTF) :	56
7.	L'activité antibactérienne des huiles essentielles des espèces étudiées :	58
Partie II		62
1.	Introduction :	62
2.	Etude de l'effet inhibiteur des huiles (HA) et (HB).....	62
2.1.	Effets de la concentration :	62
2.2.	L'effet de température :	64
2.3.	La méthode électrochimique :	69
2.3.1.	Suivi du potentiel de corrosion en fonction de temps.....	69
2.3.2.	Les courbes de polarisation	69
Conclusion générale		73
Références		76

Introduccion

Introduction générale

L'utilisation des inhibiteurs est l'une des méthodes la plus pratique pour protéger les métaux contre la corrosion [1,2], ils sont devenus l'un des plus grands produits dans le marché mondiale des produits chimiques avec un chiffre d'affaire grandissant de 5 milliards de \$ en 2010 à près de 6 milliards de \$ en 2015[3].

Différents composés organiques et inorganiques ont été utilisés comme inhibiteurs. Ces composés ont une efficacité inhibitrice reliée à la présence de fonctions polaires avec les hétéro-atomes, O, S et N dans la molécule et des fonctions hétérocycliques et électrons π . La fonction polaire est souvent considérée le responsable du processus d'adsorption [4].

Les composés inorganiques comme des chromates, phosphates, molybdates ...etc et une variété de composés organiques contenant des hétéro-atomes sont examinés comme des inhibiteurs de corrosion. Cependant, ces composés montrent une bonne activité anti-corrosion et une forte toxicité, qui causent des dangers réels aux êtres humains et à l'environnement pendant la synthèse et l'application. En conséquence et récemment, l'utilisation de chromate a été interdite. Le développement des nouveaux inhibiteurs efficaces, non toxiques, biocompatible et peu coûteux paraît comme voie prometteuse.

Les comparaisons ont été faites au cours de ces dernières années entre les inhibiteurs synthétiques toxiques, comme les chromates et les inhibiteurs d'origine végétale permettent d'observer et de constater que les inhibiteurs naturels pourraient servir d'un remplaçant efficace des inhibiteurs organiques synthétiques et ils deviennent actuellement préférés [5].

Récemment, les règlements environnementaux sur la consommation industrielle et le développement de nouveaux inhibiteurs de corrosion sont devenus de plus en plus sévères. La tendance doit sauver l'être humain et l'environnement en utilisant les produits naturels (eco-inhibiteurs) qui sont écologiques, inoffensifs, biodégradables, non toxiques, disponibles, moins chers d'une part ; et d'autre part, doit valoriser les ressources naturelles renouvelables. De là, l'utilisation de produits naturels comme des inhibiteurs verts est devenue populaire [6].

Actuellement, les recherches sont se concentrées à la production et l'utilisation des nouveaux inhibiteurs naturels d'origine végétales (inhibiteurs verts), comme : fenugrec, olive, jojoba, poivre noir, oignon, ail...etc.

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés plus spécialement à étudier l'effet des huiles essentielles extraites de l'Armoise blanche et la Rue de montagne et leurs efficacités inhibitrice sur la corrosion d'aluminium. Pour réaliser cet objectif, nous avons structuré le travail comme suite :

- La première partie est une synthèse bibliographique dans laquelle, on présentera la matière végétale, son utilisation et les travaux dont elle a fait l'objet et des généralités sur les huiles essentielles et leur application à la corrosion.
- La seconde partie est subdivisée à une étude expérimentale consacrée à :
 - Extraction de l'huile essentielle des espèces étudiées et le calcul du rendement.
 - Etude cinétique d'extraction de l'huile essentielle.
 - Analyse physico-chimique des huiles essentielles.
 - Etude de toxicité des huiles essentielles.
 - L'étude de l'inhibition de corrosion des huiles essentielles étudiées.
 - Par la suite de cette même partie, des résultats avec discussions seront exposé.

Et nous terminons par une conclusion générale.

CHAPITRE

1

Chapitre 2 : Généralité sur l'huile essentielle

Chapitre 3 : Etude de l'inhibition de corrosion

Chapitre 4 : Matériels et Méthodes

Chapitre 5 : Résultats et Discussion

Présentation des espèces étudiées

1. Armoise blanche « *Artemisia herba alba* »

1.1. Introduction

En Algérie, plus d'une dizaine d'armoises sont répertoriées. Certaines sont très rares dans les hautes montagnes. En revanche, d'autres sont très répandues et abondantes dans les régions steppiques et sahariennes. Sa détermination est très connue des populations, car elle est vivace et d'une odeur aromatique très caractéristique [7].

Selon ce même auteur, quatre espèces principales d'armoise caractérisent l'Algérie :

1. L'armoise blanche « *Artemisia herba alba* » : appelé couramment « Chih » ; C'est l'armoise la plus connue en Algérie, utilisé pour calmer les douleurs abdominales et du foie, vermifuge (élimine le vers, oxyures et ascaris), facilite la digestion et sédative. Ces racines sont aussi indiquées contre les troubles nerveux.

2. L'armoise commune, « *Artemisia comunis* » : appelé communément « Echiba ». C'est une espèce peu répandue dans l'Atlas tellien, elle calme les douleurs abdominales pendant la période menstruelle. Par contre, son utilisation est à éviter pendant les périodes de grossesse. Egalemet, elle est contre-indiquée en cure prolongée.

3. L'armoise rouge « *Artemisia campestris* » : nommé « Dgouft », très connue dans le Nord, dans les Hauts-Plateaux et dans l'Atlas saharien.

4. L'absinthe « *Artemisia absinthium* » : appelé « Chadjret Meriem », C'est une espèce eurasiatique, relativement commune dans le Tell et en montagne, où elle est cultivée.

1.2. Historique et origine de « *Artemisia herba-alba* »

Connue depuis des millénaires, l'armoise herbe blanche a été décrite par l'historien grec Xénophon, dès le début du IV^e siècle, dans les steppes de la Mésopotamie. Elle a été répertoriée en 1779 par le botaniste espagnol Ignacio Jordán Claudio de Asso y del Rio.

C'est une plante essentiellement fourragère, très appréciée par le bétail comme pâturage d'hiver. Elle présente une odeur caractéristique d'huile de thymol et un goût amer d'où son caractère astringent. Plusieurs noms sont attribués à l'armoise herbe blanche ; thym dessteppes, absinthe du désert. En Afrique du Nord et auMoyen-Orient, on l'appelle

communément (shih ou shih horasāni) selon les régions. Au Maroc occidental, elle porte aussi le nom de (aysoūm). En tamazight (berbère), l'armoise se dénomme "izerg". L'armoise herbe blanche est bien connue depuis l'Antiquité, fait allusion à son pouvoir vermifuge bénéfique pour l'homme et le bétail [8].

1.3. Classification [8]

Régne :	Plantac
Sous règne :	Tracheobionta
Division :	Magnoliophyta
Classe :	Magnoliopsida
Sous classe :	Asteridae
Ordre :	Asterales
Famille :	Asteraceae
Genre :	Artemisia
Espèce :	Artemisia herba-alba

1.4. Caractéristiques botanique et écologique

L'Armoise blanche « *Artemisia herba-alba* » est une plante herbacée à tiges ligneuses et ramifiées, de 30 à 50 cm, très feuillées avec une touche épaisse. Les feuilles sont petites, sessiles, pubescentes et à aspect argenté. Les fleurs sont groupées en grappes, à capitules très petites (3/1,5mm) et ovoïdes. L'involucre est à bractées imbriquées, les externes orbiculaires et pubescentes. Le réceptacle floral est nu avec 2 à 5 fleurs jaunâtres par capitule toutes hermaphrodites [9]. Ses caractéristiques morphologiques et physiologiques font d'elle une espèce bien adaptée aux conditions climatiques arides. Le dimorphisme saisonnier de son feuillage lui permet de réduire la surface transpirante et d'éviter ainsi les pertes d'eau. Grâce à son système racinaire très dense à la surface, l'armoise herbe blanche est capable de valoriser toute humidité superficielle occasionnée par des petites pluies. Cette espèce est également capable d'exploiter l'humidité du sol jusqu'à 50 cm de profondeur et peut profiter des fractures de la croûte, pour atteindre les poches d'humidité, notamment dans les sols à encroûtement calcaire [10], ont rapporté que chez les plantes âgées d'*Artemisia herba-alba*, la tige principale se divise en « branches » physiologiquement indépendantes les unes des autres et susceptibles de mourir sans entraîner la mort de la plante entière.

La floraison de cette espèce débute le plus souvent en juin mais les fleurs se développent essentiellement à la fin de l'été. Lors des années pluvieuses et dans les sols qui lui conviennent, l'armoise herbe blanche présente une forte production de graines et un pouvoir de régénération élevée.

L'Armoise herbe blanche existe dans des bioclimats allant du semi-aride jusqu'au saharien (entre les isohyètes de 150 à 500 mm). Elle semble indifférente aux altitudes et peut vivre dans des régions d'hiver chaud à frais. Par ailleurs, cette espèce est abondante sur des sols, à texture fine, assez bien drainées (marnes, marno-calcaires en pente). Dans le sud, elle pousse sur des sols bruns steppiques de texture moyenne et en extrême sud sur des sols sableux. L'armoise résiste à la sécheresse, supporte le gypse et des niveaux de salinité modérément élevés. Dans un biotope type steppique, les groupements d'*Artemisia herba-alba* sont marqués par deux strates : une strate de ligneux bas (environ 40cm du sol) et une autre constituée d'herbacées annuelles (hauteur moyenne de 20cm) [11].



Figure 1.1 : Armoise blanche (*Asso, 1979*)

1.5. Usages traditionnels

L'espèce armoise blanche appelée localement « chih » est largement utilisée en médecine traditionnelle. Elle a été utilisée, tout d'abord, comme aromatisant dans le thé et le café, puis elle est devenue une panacée dans la médecine traditionnelle arabo-musulmane. Traditionnellement utilisée pour traiter les désordres gastriques ainsi que pour son activité antihelminthique, elle présente aussi un caractère vermifuge très prisé pour le bétail. Des études ethno pharmacologiques ont montré l'intérêt de l'armoise blanche contre le diabète grâce à son activité hypoglycémiante, ainsi que contre l'hypertension, et également la présence d'activité emménagogue. Les extraits aqueux d'armoise blanche montrent des activités antileishmaniose, antigénotoxiques, antidiabétiques, antibactériennes et antispasmodiques. L'huile essentielle présente quelques activités : antimicrobiennes, antifongiques, spasmodiques et hypoglycémiques [12].

1.6. Composition chimique

Au Maghreb, l'*Artemisia Herba Alba* constitue un fourrage particulièrement intéressant. En effet, la plante présente un taux de cellulose beaucoup moins élevé malgré que son aspect extérieur indique l'inverse (17 à 33%). La matière sèche (MS) apporte entre 6 et 11% de matière protéique brute dont 72% est constituée d'acides aminés. Le taux de β -carotène varie entre 1,3 et 7mg/kg selon les saisons. La valeur énergétique de l'armoise herbe blanche, très faible en hiver (0,2 à 0,4 UF/kg MS), augmente rapidement au printemps (0,92 UF/kg MS) pour diminuer de nouveau en été (0,6 UF/kg MS). En automne, les pluies de septembre provoquent une nouvelle période de croissance et la valeur énergétique augmente de nouveau (0,8 UF/kg MS). Les plantes de la famille des Astéracées, auquel appartient l'*Artemisia Herba Alba*, ont fait l'objet de plusieurs études phytochimiques par intérêt économique surtout pour leurs huiles essentielles. Les molécules identifiées sont les sesquiterpènes lactones, les coumarines et les hydrocarbures acétyléniques [13].

1.7. Les huiles essentielles d'Armoise blanche

Diverses études relatives à la composition chimique des huiles essentielles de l'espèce Armoise blanche, ont été décrites. Ces travaux mettent en évidence une grande variabilité chimique. A titre d'exemple une étude concernant la composition chimique pour les échantillons des huiles essentielles originaire de l'Espagne (plusieurs sites de récolte): a révélé l'existence de plusieurs chemotypes :

- Une huile essentielle riche en p-cymène (19.9 %), elle renferme aussi l' α pinène (17.2%), myrcène (10.9%), 1,8-cinéole (8.6%) et le camphre (8.5%).
- Un deuxième chémotype caractérisé par la prédominance du cis-chrysanthénol (28.8%), elle renferme également le 1,8-cinéole, p-cymène, et le camphre.
- Un autre échantillon est dominé par le 1,8-cinéole (18.8%), camphre (10.2%), et p-cymène (6.7%).
- Une huile essentielle renfermant la davanone (29.1%), le p-cymène (9.2-18.4%), le γ -terpinène, et le myrcène.

Le 1,8-cinéole (50%) est le produit majoritaire de l'échantillon provenant du désert Palestinien. Cet échantillon renferme aussi les thujones α et β (27%) et d'autres monoterpènes oxygénés ; terpinène-4-ol (3.3%), le camphre (3%), et le bornéol (3%) [14].

Une étude montre la richesse de l'huile essentielle d'*A. herba alba* originaire de la Jordanie en α , β -thujone (16.2 %) et (8.5%) respectivement, cette essence renferme aussi l'alcool santolina (13%), et la cétone d'*artemisia* (12.4%). Elle renferme également des traces du 1,8-cinéole, du camphre, et l'acétate du chrysanthényl [15].

Une autre étude a montré que le cis β -terpinéol est le composant majoritaire (11.3%) de l'échantillon provenant d'Iran. Le camphre, sabinène, et camphène, étant présents avec des teneurs appréciables (16.11, 5.18, 4.8%) [16].

L'huile essentielle d'*A. Herba alba* Tunisienne est riche en α -thujone (43-85%), trans-acétate de sabinyle (17-46%), et la β -thujone (10.10%), elle renferme également : le 1,8- cinéole (3.3%) et la chrysanthénone (2.32%) en faible quantité. Ce profil chimique est différent par rapport au profil chimique d'échantillons Algériens (provenant de différentes régions : Boussaâda, Batna, Djelfa et Khenchela) qui renferment une forte quantité de camphre (19.4%) [17].

2. Rue de montagne « *Ruta montana L.* »

2.1. Introduction

La famille des Rutaceae a été décrite initialement en 1782 par Durande, puis par A.L Jussieu en 1789. D'après Cronquist, La famille des Rutaceae comprend près de 1500 espèces regroupées en environ 150 genres.

Les Rutaceae sont caractérisées par des poches sécrétrices d'un type qui n'est rencontré dans aucune autre famille dites schizolysigènes. Ces poches, d'origine épidermique, sont toujours superficielles et libèrent leur contenu, une huile essentielle, à la moindre pression.

L'intérêt suscité par l'étude chimique du genre *Ruta* appartient à la famille des Rutaceae revêt plusieurs aspects :

- Un aspect chimique, en raison de la présence, dans ce groupe, de nombreux alcaloïdes
- Un aspect pharmacologique : depuis la découverte, dans l'espèce *R. graveolens*, pour la première fois, du rutoside ou quercétine 3- rhamnoglucoside. Selon Weiss, la richesse de la plante en ce principe (1 %) peut la faire utiliser au même titre que le marron d'Inde dans l'insuffisance veineuse.
- Un aspect thérapeutique : en raison de l'utilisation des différentes espèces en médecine traditionnelle (Afrique, Asie et Amérique du Sud).

Le genre *Ruta* L. est représenté en Algérie par 4 espèces : *R. montana* L, *R. chalepensis* L. ; *R. angustifolia* P. cout et *R. latifolia*. Les espèces diffèrent entre elles par l'allure des feuilles, de la grappe fructifère, des bractées et des sépales [18].

2.2. Classification [19]

Règne :	Végétal
Embranchement :	Spermaphyte
Classe :	Dicotylédones
Sous classe :	Dialypétales
Ordre :	Sapindales (Rutales)
Famille :	Rutacées
Genre :	<i>Ruta</i>
Espèce :	<i>Ruta montana</i>

2.3. Caractéristiques botanique et écologique

Plante de 20-40 cm, glauque, glabre, glanduleuse dans le haut ; feuilles oblongues dans leur pourtour, finement découpées en segments linéaires- obtus, le terminal un peu plus large ; fleurs jaunes, petites, bradées et sépales spatules lancéolés en alêne, longuement acuminés, pétales spatules, entiers, ondulés, non ciliés ; grappe fructifère dense, droite, à pédicelles plus courts que la capsule ; capsule petite, subglobuleuse, déprimée, à 4 lobes arrondis [20].

En magie, le fijel rentre dans la composition des talismans ; sa fumée a la réputation d'éloigner les génies (jnoun) malfaisants [18].

Tableau 1.1: Quelques usages traditionnels du Ruta [18] .

Espèce	Pays	Partie utilisée	Voie	Usages
<i>R. montana</i>	Espagne	Plante entière	Orale	Fièvre emménagogue abortive, antispasmodique
	Algérie	Parties aériennes		Emménagogue Antispasmodique

2.5. Composition chimique

La rue est une plante médicinale qui contient plus de 120 composés chimiques tels que les alcaloïdes, les coumarines, l'huile essentielle, les flavonoïdes, glucides furoquinolines et un peu de tanin repartis sur différentes parties de la plante (les racines, les feuilles et les fleurs).

Beaucoup de ces composés ont une activité biologique, par exemple l'huile essentielle a un effet répulsif sur les insectes et les alcaloïdes et les coumarines ont des propriétés bactéricides.

Quant à l'huile essentielle de la rue ; ses principaux constituants sont : la nonan-2-one (méthylheptycétone, de teneur comprise entre 3 à 60%) et l'undécan-2-one (méthylnonylcétone, de teneur comprise entre 5 à 80%). Les compositions de ces deux composés varient selon les races chimiques. Les autres constituants sont l'acétate de 2-nonyl et l'acétate de 2-undecyl, l'isobutyrate de 2-nonyl, du 2-méthylbutyrate de 2-nonyl de pégeiérène, l'acide hexadecanique et curcuphénol.

Le mode d'extraction de cette huile est l'entraînement à la vapeur d'eau avec un rendement de 0.75% à 1.2% à partir de *Ruta montana* [19].

CHAPITRE

2

Chapitre 1 : Présentation des espèces étudiées

Chapitre 3 : Etude de l'inhibition de corrosion

Chapitre 4 : Matériels et Méthodes

Chapitre 5 : Résultats et Discussion

Généralité sur l'huile essentielle

1. Définition

Selon la Pharmacopée Européenne 7^{ème} édition, une huile essentielle est définie comme « un produit odorant, généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière végétale botaniquement définie, soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par distillation sèche, soit par un procédé mécaniquement approprié sans chauffage. L'huile essentielle est le plus souvent séparée de la phase aqueuse par un procédé physique n'entraînant pas de changement significatif de sa composition. La matière première végétale peut être fraîche, flétrie, sèche, entière, ou pulvérisée, à l'exception des fruits du genre *Citrus* qui sont toujours à l'état frais. » [21]

Selon la norme NF T 75-006 de l'Association Française de Normalisation (AFNOR) une huile essentielle est définie comme « le produit obtenu à partir d'une matière première d'origine végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicerpe des *Citrus*, soit par distillation sèche. L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques ». [22]

2. Répartition et localisation

Les huiles essentielles n'existent quasiment que chez les végétaux supérieurs : il y aurait, selon Lawrence [23], 17 500 espèces aromatiques. Les genres capables d'élaborer les constituants qui composent les huiles essentielles sont répartis dans un nombre limité de familles, par ex. : Myrtaceae, Lauraceae, Rutaceae, Lamiaceae, Asteraceae, Apiaceae, Cupressaceae, Poaceae, Zingiberaceae, Piperaceae, etc...

Les huiles essentielles peuvent être stockées dans tous les organes végétaux : fleurs bien sûr (bergamotier, tubéreuse), mais aussi feuilles (eucalyptus, laurier noble, menthe poivrée) et, bien que cela soit moins habituel, dans des écorces (cannelier), des bois (bois de rose, santal blanc), des racines (angélique), des rhizomes (curcuma, gingembre), des fruits (aneth, anis, badiane), des graines (muscade).

Si tous les organes d'une même espèce peuvent renfermer de l'huile essentielle, la composition de cette dernière peut varier selon sa localisation. Ainsi, dans le cas de l'oranger amer (*C. aurantium* L. ssp. *aurantium*, Rutaceae), le péricarpe frais du fruit, fournit l'huile essentielle d'orange amère ou "essence de Curaçao", la fleur fournit "l'essence de Néroli" et l'hydrodistillation de la feuille, des ramilles et des petits fruits conduit à "l'essence de petit grain bigaradier". La composition de ces 3 huiles essentielles est différente.

Figure 2.1 montre le canal résinifère entouré par des cellules de soutien. Les petites

cellules internes sécrètent les résines qui sont les produits d'oxydation des terpènes. D'après Bosabilis, les cellules subcuticulaires productrices de l'huile essentielle dans *O. Dictamnus* (figure 2.2) se développent à partir de l'épiderme après division de la cellule mère (figure 2.3).

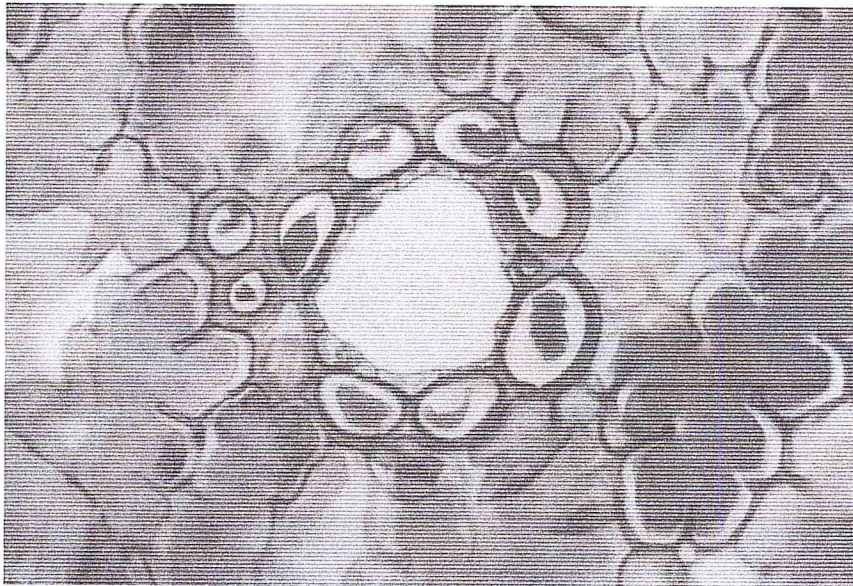


Figure 2.1 : Coupe transversale d'un canal résinifère

*K. ROSS - Grande Encyclopédie des sciences et des techniques 1974 - Grande Batelière - Éd.
Kister - Genève-Érasme*

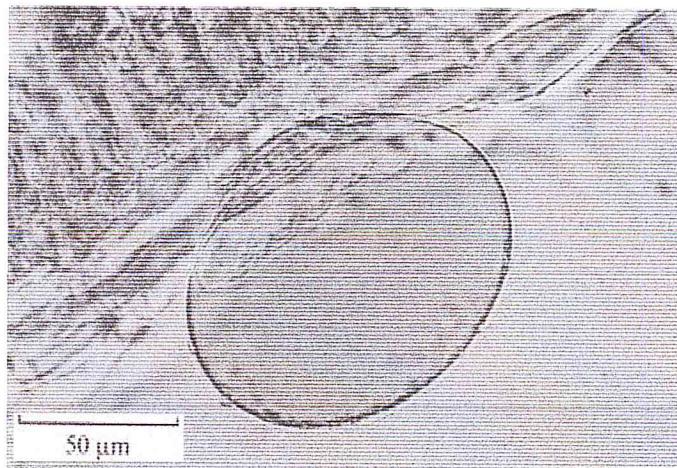


Figure 2.2 : Poches sécrétrices dans *Origanum dictamnus*

*L. Langhammer – Bildatlas zur mikroskopischen analytik pflanzlicher arzneidrogen 1986 – Ed.
Walter de Gruyter – Berlin New york*

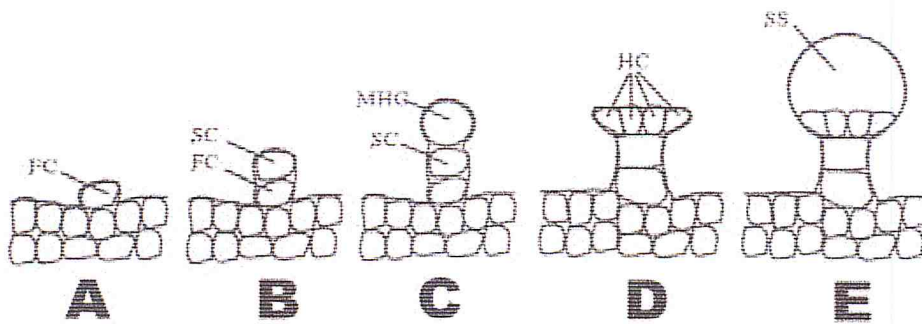


Figure 2.3 : Illustration schématique du développement des glandes productrices d'huile essentielle – Gaspar

Développement des cellules sécrétrices : A et B différenciation, à partir d'une cellule épidermique des cellules constitutives du pied. C division des cellules constituant le pied pour former la cellule mère de tête. D et E division de la cellule mère de tête et formation de la glande sécrétrice.

3. Rôle des huiles essentielles dans la plante

Plusieurs hypothèses ont été avancées sur le rôle des huiles essentielles. La plus ancienne a été de dire que les huiles essentielles sont des produits métaboliques sans intérêt biologique. Depuis le début du XX^{ème} siècle, différentes suppositions ont été établies. Nous nous contenterons d'en énumérer quelques-unes.

D'après Verschaffelt et Stahl, les essences constituent un moyen de défense contre les prédateurs (microorganismes, champignons, insectes, herbivores) en modulant les comportements de ceux-ci vis-à-vis des plantes [24].

Les constituants des huiles essentielles sont considérés par Lutz comme des modérateurs des réactions d'oxydation intramoléculaire protégeant la plante contre les agents atmosphériques. Selon lui, certains de ces composés se comporteraient aussi comme source d'énergie à la suite d'une baisse de l'assimilation chlorophyllienne.

Bousquet considère que certains de ces produits seraient des composés intermédiaires du métabolisme et qu'ils se trouveraient à l'état libre durant certaines périodes en relation avec l'activité végétative de la plante.

Les travaux de Nicholas ont montré que les monoterpènes et sesquiterpènes peuvent jouer des rôles aussi variés qu'importants dans la relation des plantes avec leur environnement. Par exemple, le 1,8-cinéole et le camphre inhibent la germination des organes

infectés ou la croissance des agents pathogènes issus de ces organes.

Bruneton estime que la volatilité et l'odeur marquée de ces essences en font des éléments de la communication chimique.

Enfin, une mise au point de Croteau montre que les huiles volatiles auraient en réalité un rôle de mobilisateur d'énergie lumineuse et de régulateur thermique au profit de la plante. Elles réguleraient la transpiration diurne en absorbant les rayons ultraviolets par leurs constituants insaturés. La présence et la teneur en huiles essentielles dans les plantes seraient donc en rapport avec la photochimie.

4. Composition Chimique des Huiles Essentielles

Les huiles essentielles sont constituées principalement de deux groupes de composés odorants distincts selon la voie métabolique empruntée ou utilisée. Il s'agit des terpènes (mono et sesquiterpènes), prépondérants dans la plupart des essences, et des composés aromatiques dérivés du phénylpropane. [25]

4.1. Les monoterpènes

Les monoterpènes sont les plus simples constituants des terpènes dont la majorité est rencontrée dans les huiles essentielles (90%). [26] Ils comportent deux unités isoprène (C_5H_8), selon le mode de couplage « tête-queue ». Ils peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques. A ces terpènes se rattachent un certain nombre de produits naturels à fonctions chimiques spéciales.

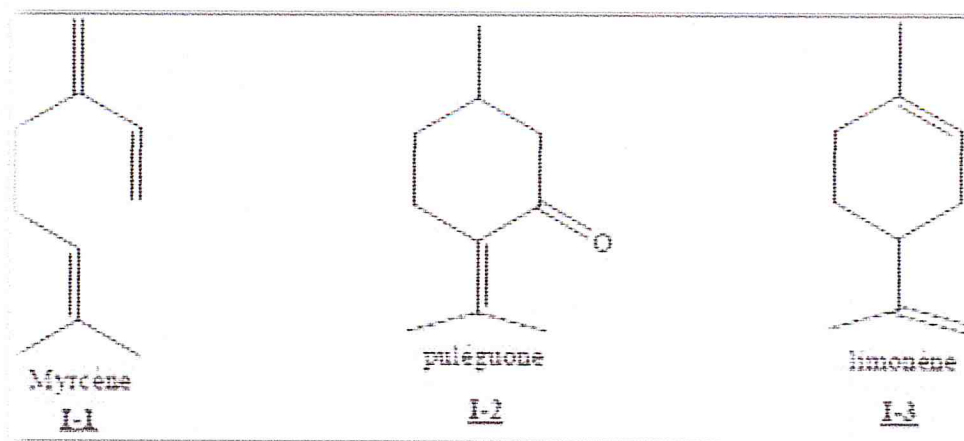


Figure 2.4 : Exemples de quelques monoterpènes

4.2. Les sesquiterpènes

Ce sont des dérivés d'hydrocarbures en $C_{15}H_{24}$ (assemblage de trois unités isoprènes). Il s'agit de la classe la plus diversifiée des terpènes qui se divisent en plusieurs catégories structurales, acycliques, monocycliques, bicycliques, tricycliques, polycycliques. Ils se trouvent sous forme d'hydrocarbures ou sous forme d'hydrocarbures oxygénés comme les alcools, les cétones, les aldéhydes, les acides et les lactones dans la nature [26].

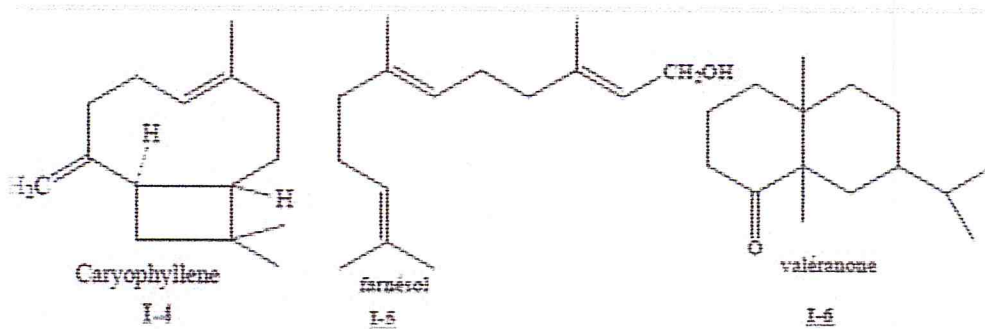


Figure 2.5 : Exemples de quelques sesquiterpènes

4.3. Les composés aromatiques

Une autre classe de composés volatils fréquemment rencontrés est celle des composés aromatiques dérivés du phénylpropane (Figure 2.6). [25] Cette classe comporte des composés odorants bien connus comme la vanilline, l'eugénol, l'anéthole, l'estragole et bien d'autres. Ils sont davantage fréquents dans les huiles essentielles d'Apiaceae (persil, anis, fenouil, etc.) et sont caractéristiques de celles du clou de girofle, de la vanille, de la cannelle, du basilic, de l'estragon, etc. [27]

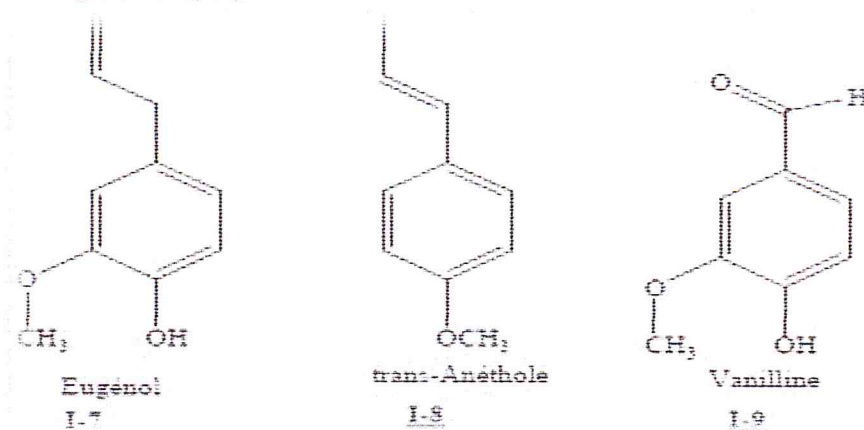


Figure 2.6 : Exemples de composés aromatiques

5. Procédés d'extraction des huiles essentielles

5.1. Hydrodistillation

Il s'agit de la méthode la plus simple et de ce fait la plus anciennement utilisée. Le principe de l'hydrodistillation correspond à une distillation hétérogène qui met en jeu l'application de deux lois physiques (loi de Dalton et loi de Raoult). Le procédé consiste à immerger la matière première végétale dans un ballon lors d'une extraction au laboratoire ou dans un alambic industriel rempli d'eau placé sur une source de chaleur. Le tout est ensuite porté à l'ébullition. La chaleur permet l'éclatement des cellules végétales et la libération des molécules odorantes qui y sont contenues. Ces molécules aromatiques forment avec la vapeur d'eau, un mélange azéotropique. Les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant et les huiles essentielles se séparent de l'eau par différence de densité. Au laboratoire, le système équipé d'une cohobe généralement utilisé pour l'extraction des huiles essentielles est le Clevenger.

Les eaux aromatiques ainsi prélevées sont ensuite recyclées dans l'hydrodistillateur afin de maintenir le rapport plante/eau à son niveau initial.

La durée d'une hydrodistillation peut considérablement varier, pouvant atteindre plusieurs heures selon le matériel utilisé et la matière végétale à traiter. La durée de la distillation influe non seulement sur le rendement mais également sur la composition de l'extrait [28].

5.2. Entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles. A la différence de l'hydrodistillation, cette technique ne met pas en contact direct de l'eau et la matière végétale à traiter. De la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d'une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle ». Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique : l'huile essentielle. L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile [28].

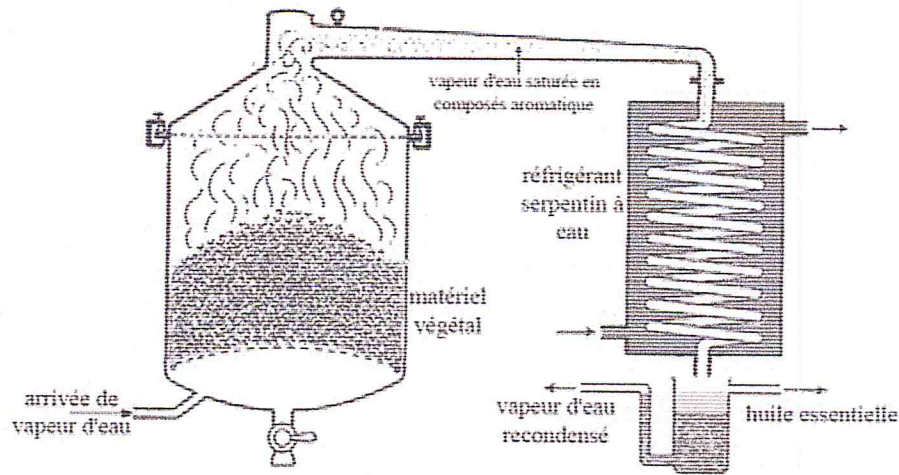


Figure 2.7 : Montage d'entraînement à la vapeur d'eau

5.3. Hydrodiffusion

L'hydrodiffusion est une variante de l'entraînement à la vapeur (Figure 2.9). Cette technique relativement récente et particulière. Elle exploite ainsi l'action osmotique de la vapeur d'eau. Elle consiste à faire passer, du haut vers le bas et à pression réduite, la vapeur d'eau au travers de la matrice végétale.

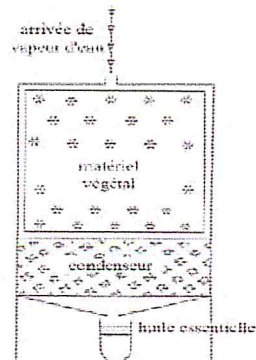


Figure 2.8 : Montage d'hydrodiffusion

L'avantage de cette méthode est d'être plus rapide donc moins dommageable pour les composés volatils, et de ne pas mettre en contact le matériel végétal et l'eau. De plus, l'hydrodiffusion permet une économie d'énergie due à la réduction de la durée de la distillation et donc à la réduction de la consommation de vapeur.

5.4. Extraction assistée par micro-onde

Cette technique d'extraction a été développée au cours des dernières décennies à des fins analytiques [29]. Le procédé consiste à irradier par micro-ondes de la matière végétale broyée en présence d'un solvant absorbant fortement les micro-ondes (le méthanol) pour l'extraction de composés polaires ou bien en présence d'un solvant n'absorbant pas les microondes (hexane) pour l'extraction de composés apolaires. L'ensemble est chauffé sans jamais atteindre l'ébullition durant de courtes périodes entrecoupées par des étapes de refroidissement .

L'avantage essentiel de ce procédé est de réduire considérablement la durée de distillation et d'obtenir un bon rendement d'extrait.

5.5. L'expression à froid

Le procédé d'extraction par expression à froid est assurément le plus simple mais aussi le plus limité. Il est réservé à l'extraction des composés volatils dans les péricarpes des hespéridés ou encore d'agrumes qui ont une très grande importance pour l'industrie des parfums et des cosmétiques. Cependant ce sont des produits fragiles en raison de leur composition en terpènes. Il s'agit d'un traitement mécanique qui consiste à déchirer les péricarpes riches en cellules sécrétrices. L'essence libérée est recueillie par un courant d'eau et reçoit tout le produit habituel de l'entraînement à la vapeur d'eau, d'où la dénomination d'huile essentielle. [28]

CHAPITRE

3

Chapitre 1 : Présentation des espèces étudiées

Chapitre 2 : Généralité sur l'huile essentielle

Chapitre 4 : Matériels et Méthodes

Chapitre 5 : Résultats et Discussion

Etude de l'inhibition de corrosion

1. Introduction

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [30].

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [31].

La corrosion est la détérioration d'un métal par une attaque ou une réaction chimique avec son environnement. C'est un problème constant et continu, souvent difficile à éliminer complètement. La corrosion affecte la plupart des secteurs industriels et peut coûter des milliards de dollars chaque année [32], par exemple dans le cas des procédés industriels les métaux sont exposés à l'action des acides, qui agissent comme agents corrosifs. Ces acides jouent un rôle important dans l'industrie, surtout dans le raffinage du pétrole brut, décapage à l'acide, le nettoyage industriel, détartrage acide, et aussi dans les procédés pétrochimiques [33-34], etc.... L'acide chlorhydrique est l'un des agents les plus largement utilisés dans le secteur industriel. Cet acide cause la dégradation des métaux, soit par des réactions chimiques ou électrochimiques. Il existe plusieurs méthodes disponibles pour protéger les métaux de la corrosion dans ce milieu, comme l'utilisation d'une protection anodique, la galvanisation, la protection cathodique, utilisation des solutions antirouille ou des inhibiteurs de corrosion. L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement. Un inhibiteur peut fonctionner par adsorption sur la surface métallique entraînant ainsi la réduction de la vitesse de corrosion. La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps [35]. Par conséquent, en raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme

une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Ils sont utilisés pour la protection de métaux dans l'environnement acide, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement [36].

2. Protection par inhibition

2.1. Les types des inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [37] :

- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur) ;
- Soit à partir du domaine d'application ;
- Soit à partir de la nature des **produits** (inhibiteurs organiques ou minéraux).

2.1.1. Selon le mécanisme d'action

2.1.1.1. Mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), [38].

2.1.1.1.1. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

2.1.1.1.2. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.



Le mécanisme d'inhibition est très complexe et n'a pas pu être expliqué par aucune théorie unique. A présent, il en existe quelques-unes qui expliqueraient l'action des inhibiteurs.

On distingue l'inhibition par :

2.1.1.2.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité.

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure 18 [40].

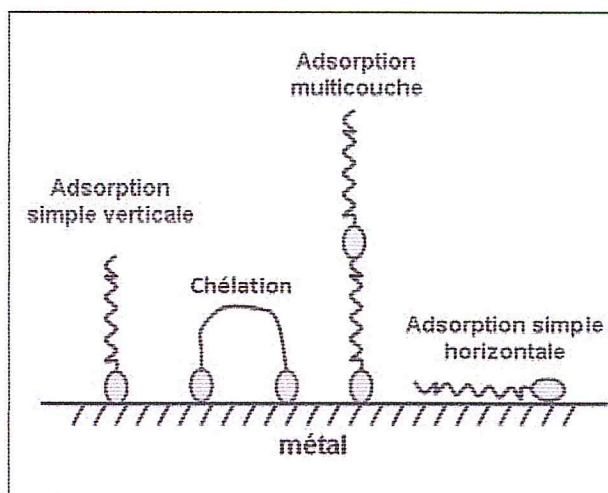


Figure 3.2 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécule organiques inhibitrices sur une surface métallique

La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der waals, London) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, etc. (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande

électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [41].

2.1.2. Selon la nature de l'inhibiteur [42]

2.1.2.1. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates,

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés.

2.1.2.2. Inhibiteurs organiques [42]

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, en dépit des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce mécanisme d'action sera développé plus en détail par la suite.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition,...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates,

oxadiazoles...), soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

2.2. Inhibiteurs de corrosion à base des plantes : huiles et extraits de plantes

Les huiles et les extraits sont obtenus des différentes parties d'une plante : des feuilles, des graines, des écorces, des racines ou d'autres structures spéciales. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc..... La composition d'une même espèce peut varier selon la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée, etc.... Les propriétés peuvent varier également, d'où la nécessité de travailler dans les mêmes conditions, pour avoir la reproductibilité des résultats à l'étape d'analyse et d'identification des molécules que contient une huile ou un extrait. En 1930, l'extrait de plante de la chélidoine et d'autres plantes a été utilisé comme inhibiteur de corrosion. En 1970 et 1980, l'étude des extraits de plantes est devenue plus étendue. En se basant sur les statistiques des années 1970, on aurait pu penser qu'il y aura un accroissement dans les publications et l'application des extraits de plantes comme inhibiteurs de la corrosion métallique dans les années 90. C'était le contraire qui a été constaté, et la raison n'a pas de lien avec les difficultés rencontrées pour isoler et purifier les ingrédients actifs des extraits responsables de l'inhibition, mais plutôt avec l'effet de l'utilisation de ces inhibiteurs sur l'environnement [43]. Ce qui a poussé plusieurs chercheurs (Hammouti, Bouyanzer, Ebenso, El-Etre, Umoren, Quraishi, etc...), à utiliser une ou plusieurs techniques parmi celles citées dans la première partie, en tenant compte des conditions opératoires (T° , Concentration, Solvant d'extraction, etc....). Ils ont pu ainsi vérifier et comprendre le comportement de ces produits naturels via les milieux et les matériaux d'études ce qui a permis de les classer en fonction de leurs pouvoirs d'inhibition de la corrosion en tenant compte de leurs impacts sur l'environnement.

2.2.1. Inhibiteurs à base des huiles

L'huile des graines de Prickly Pear (*Opuntia Ficus –indica L.*) a été utilisée par Ben Hmamou et coll [44], pour lutter contre la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl (1M). Les résultats obtenus ont montré que c'est un inhibiteur mixte dont l'efficacité pouvant atteindre

90% pour une concentration de 5g/l à 298 K. Cet effet peut diminuer (80%) à une température plus élevée (328 K). En changeant d'inhibiteur et en restant dans les mêmes conditions opératoires, Ben Hmamou et coll. ont obtenu une efficacité de 90% pour 2g/l en utilisant l'huile essentielle de la chamomille (*Chamomilla recutita*), tout en constatant que cette efficacité est indépendante de la température. [45]. Afia et coll., ont utilisé l'huile d'argan pour tester son effet sur la corrosion du même type d'acier et dans le même milieu, l'efficacité inhibitrice était de 81% pour une concentration de 3g/l à 298 K qui diminue quand la température passe à 328K, il a été montré que cet inhibiteur est de type mixte [46]. L'utilisation de l'huile essentielle de *Mentha Spicata L.* par Znini et coll., a révélé une efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl (1M) atteignant 97% pour 2g/l d'inhibiteur à 298K, la diminution de cette efficacité est observée aux températures de 303 à 333K, cet inhibiteur est aussi de type mixte. [47].

2.2.2. Inhibiteurs à base d'extraits

La corrosion de l'aluminium type AA 1060 a fait l'objet de recherches au sein de plusieurs équipes scientifiques, afin de comprendre le mécanisme de l'inhibition de la corrosion de ce métal dans le milieu acide chlorhydrique. Ainsi, Ating et coll. ont vu dans l'extrait ethanologique des feuilles de l'*Ananas Sativum* une solution pour inhiber la corrosion. La variation des concentrations de l'inhibiteur de 0,1g/l à 0,5g/l et la température de 303K à 333K, leur a permis de remarquer qu'à 0,5g/l l'efficacité a atteint 96,09% dans un milieu HCl (0,1M) à 333K. Obot et coll. ont choisi l'extrait des feuilles de *Chlomolaena odorata L.* comme inhibiteur en milieu HCl (2M), les résultats obtenus montrent une efficacité de 92,16% à 30°C, efficacité qui diminue jusqu'à 77,43% à 60°C, [48]. Le pouvoir d'inhibition de la corrosion par des feuilles du *Jasminum nudiflorum Lindl.* a été prouvé par Deng et coll. en milieu HCl (1M), l'efficacité obtenue était de 93,6 % pour 1g/l d'inhibiteur à 20°C [49]. D'autres inhibiteurs ont prouvé leurs efficacités, notamment ceux utilisés par Abiola et coll. qui ont travaillé avec l'extrait de *Delonix Regia*, El-Etre avec l'extrait de l'*Opuntia* [50] et Matsatar et coll. avec l'extrait de *Nipah* [51], en milieu HCl (2M).

2.3. les méthodes d'évaluation de la corrosion [42]

2.3.1. Méthode par perte de masse (gravimétrie)

Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Cette méthode est très simple et très utilisée dans l'industrie chimique. Elle consiste à plonger dans l'agent corrosif une plaque du métal étudié. Le poids et la surface en sont exactement déterminés ; après un temps donné, la plaque est retirée du contact avec l'agent corrosif, lavée, séchée et pesée.

Le taux de corrosion est déterminé par la formule suivante :

$$V_k = \frac{K}{t [mg.dm^{-2}.j^{-1}]} \quad (\text{Eq.3})$$

Où :

V_k : Vitesse de corrosion

t : Temps d'immersion en jours.

K : Consommation de matière (mg/dm²)

$$K = \frac{(m_0 - m_t)}{S} \quad (\text{Eq.4})$$

Avec m_0 , m_t et S sont respectivement : masse initiale, masse à l'instant t et la surface de la plaque étudiée.

2.3.2. Méthodes électrochimiques

2.3.2.1. Mesure du potentiel de corrosion

Il indique le type d'inhibiteur (anodique, cathodique ou mixte) suivant le sens de déviation de la valeur du potentiel de corrosion E_{corr} par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur (E_{corr}). Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel.

2.3.2.2. Tracé des courbes transitoires intensité-potentiel (Méthode de Tafel)

Elle permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode, il peut également en utilisant la partie linéaire des transformations semi- logarithmique $E = f(\log i)$, qui permettent d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois rappeler que :

CHAPITRE

4

Chapitre 1 : Présentation des espèces étudiées

Chapitre 2 : Généralité sur l'huile essentielle

Chapitre 3 : Etude de l'inhibition de corrosion

Chapitre 5 : Résultats et Discussion

Matériels et Méthodes

1. Introduction

Ce chapitre comporte deux parties :

La première partie est consacrée à l'étude chimique de l'huile essentielle d'Armoise blanche et de Rue de montagne, qui concerne l'extraction de l'huile essentielle par hydrodistillation et micro-onde, la détermination des indices physico-chimique, l'analyse de leur composition chimique et l'étude de l'activité biologique des huiles essentielles.

La deuxième partie est réservée à l'étude d'inhibition électrochimique des huiles de l'huile essentielle d'Armoise blanche et de Rue de montagne.

Partie I

1. Récolte, traitement et conservation

Notre étude était basée sur deux espèces qui sont l'Armoise blanche et de Rue de montagne. Présenté dans la Photo (4.1) :

La première espèce a été récoltée durant la période allant du mois d'avril 2014 jusqu'au mai 2014 de wilaya de Tamanrasset, située à 1900 Km au sud d'Alger.

La deuxième espèce a été récoltée en juin 2014 de wilaya de Tipaza, située à 50 km à l'ouest d'Alger. Les espèces ont été triées, séparées et séchées à l'ombre dans un endroit bien aérée, ensuite les parties végétales ont été bien conservées jusqu'à leur utilisation à des fins pratiques.

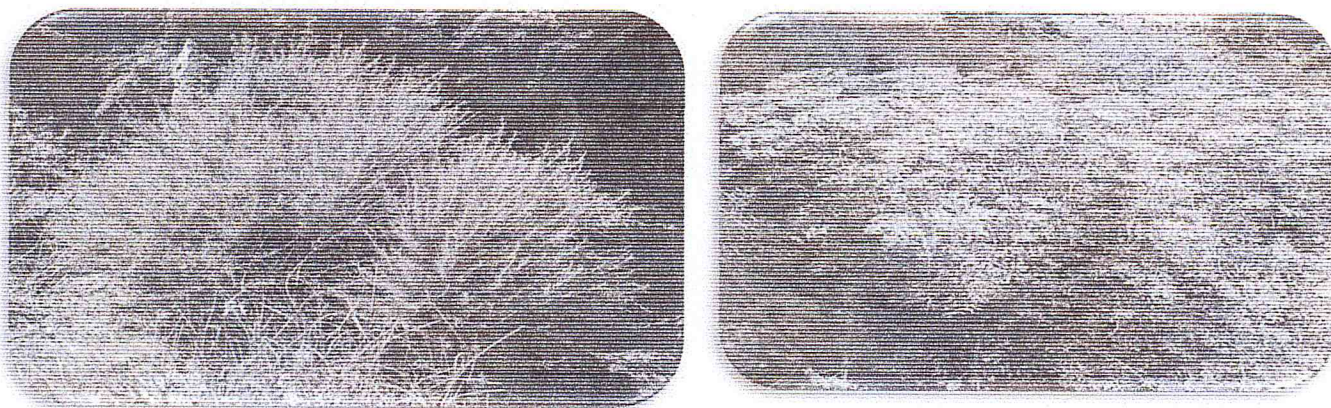


Figure 4.1 : Les espèces étudiées l'Armoise blanche et Ruta montana

Le schéma directeur des différentes étapes de notre étude est illustré par l'organigramme suivant :

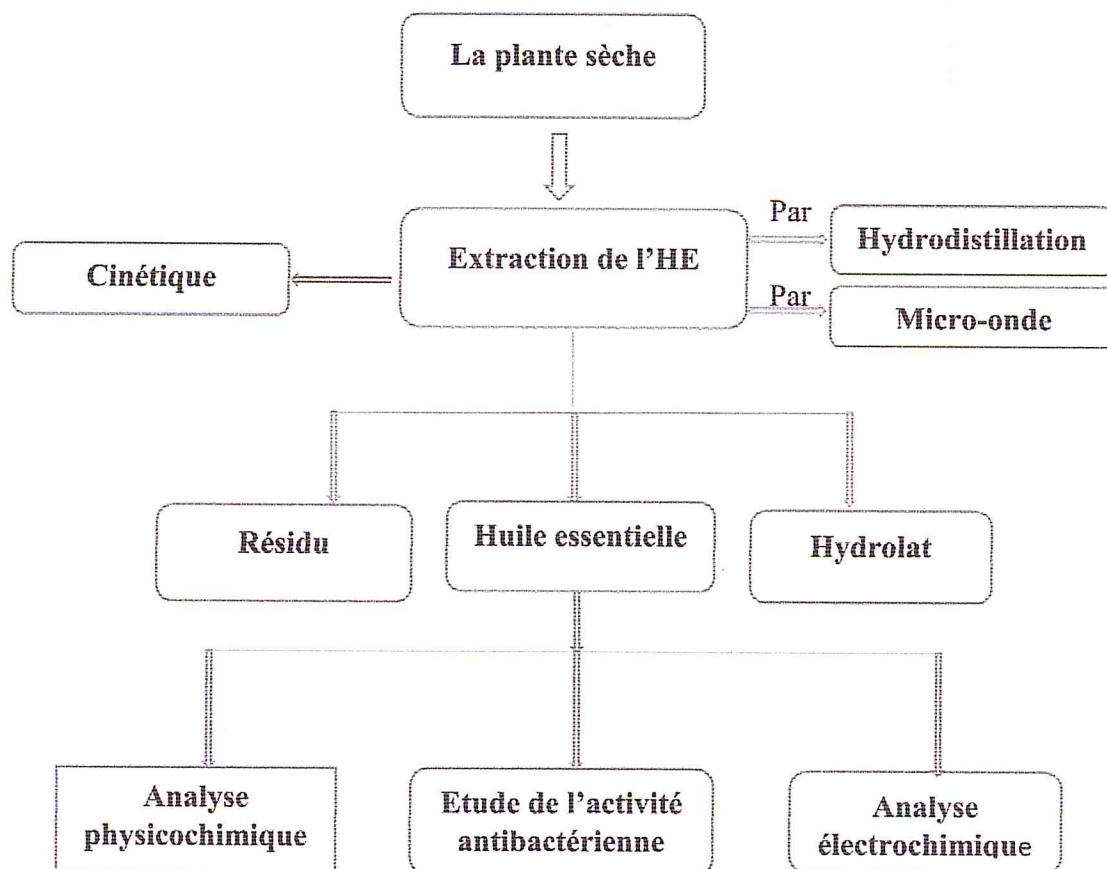


Figure 4.2 : Schéma directeur de l'expérimentation

2. Extraction des l'huile essentielle des espèces étudiées

Nous avons réalisé l'extraction de l'huile essentielle des espèces étudiées en utilisant hydrodistillation avec deux méthodes de chauffage simple et par four micro-ondes à l'échelle de laboratoire de chimie des substances naturelles du département de l'université de Blida.

2.1. Extraction par hydrodistillation (appareil de type Clevenger)

➤ Appareillage

L'extraction de l'huile essentielle a été effectuée par hydrodistillation à l'aide d'un Clevenger figure (4.3).

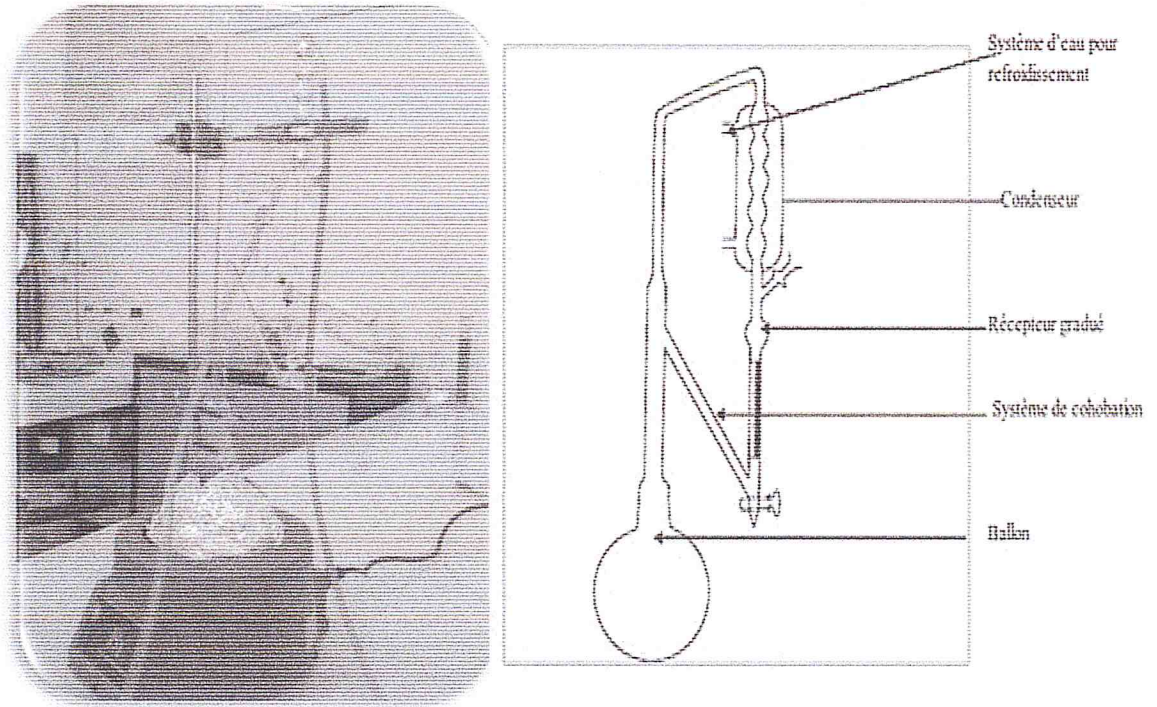


Figure 4.3 : Montage expérimental de l'extraction par hydrodistillation

Il composé de

- 1) Une chauffe ballon (source de chaleur).
- 2) Un ballon de capacité de 1000ml.
- 3) Un appareil de type Clevenger se compose de quatre parties principales :
 - La colonne, un cylindre en verre placé au-dessous du réacteur qui recueille la vapeur.
 - Le réfrigérant dans lequel se re-condensent les vapeurs.
 - Le vase florentin ou vont se séparer la phase organique (huile essentielle) et la phase aqueuse (hydrolat).
 - Un système de cohobation.

➤ Mode opératoire

A chaque fois on prend la plante sèche et de l'eau (2/3, 1/3) est introduite dans un ballon de un litre, l'ensemble est porté à ébullition pendant 2 heures .Les vapeurs chargées

d'huile essentielle traversant un réfrigérant et se condensent et chutent dans le système du piégeage de l'huile essentielle, l'eau et l'huile se séparent par différence de densité (décantation simple) figure (4.4).

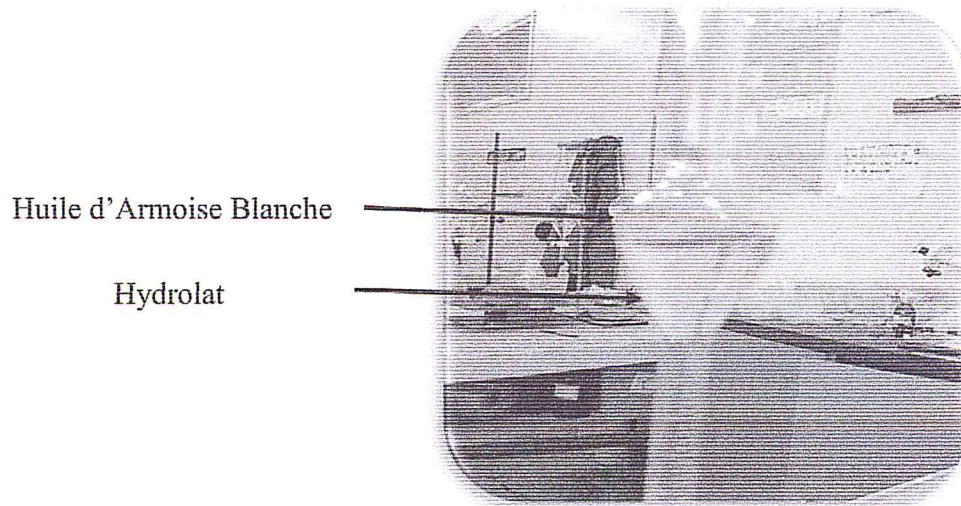


Figure 4.4 : *Huile essentielle d'Armoise blanche*

Les huiles essentielles sont séchées sur les sels de sulfates de magnésiums anhydres ($MgSO_4$) et récupérées dans de petits flacons opaques et stockée à 4°C.

Les conditions opératoires liées à l'hydrodistillation des deux huiles essentielles sont regroupées dans le tableau (4.1).

Tableau 4.1 : Conditions opératoires de l'hydrodistillation

Espèces	Armoise blanche	Rue de montagne
Temps	90	30
Quantité de matière végétale sèche (gr)	100	50
Quantité d'eau (litre)	1	1
Température max (°C)	100	100

2.2. Hydrodistillation assistée par micro-onde

L'huile essentielle a été obtenue par hydrodistillation par micro-onde en utilisant un appareil de type Clevenger figure (4.5).

➤ Appareillage

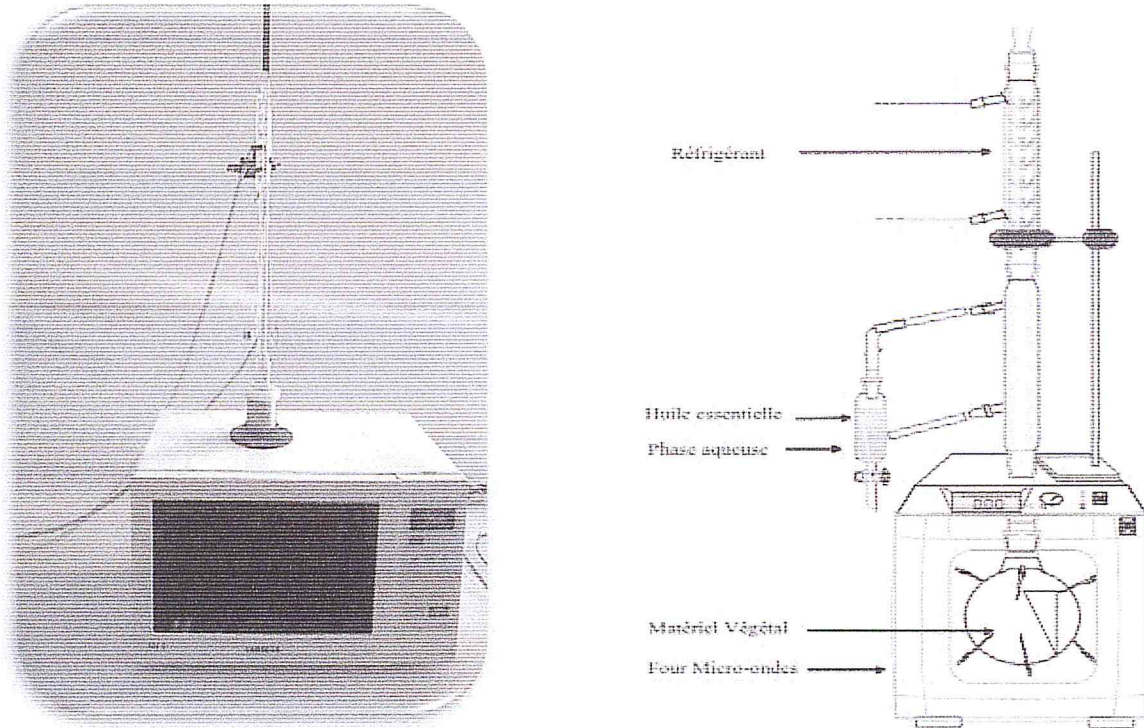


Figure 4.5 : Montage expérimental de l'extraction assistée par Micro-onde

➤ Présentation du dispositif

- 1) Un four micro-onde.
- 2) Réacteur : c'est un ballon de 1000ml.
- 3) Un dispositif de type Clevenger.
- 4) Un coude reliant le réacteur au Clevenger.

➤ Mode opératoire

Pour chacune des espèces étudiées, nous avons introduit la matière végétale séchée dans un ballon d'une capacité d'un litre de l'eau distillés. Le ballon est ensuite placé dans la cavité du four micro-onde à pression atmosphérique. L'opération est conduite à pression atmosphérique, le système de cohobation permet de maintenir constant le volume d'eau présent initialement, durant tout le processus de distillation. Les vapeurs chargées d'huiles essentielles

se condensent à leur arrivée au niveau du réfrigérant, elles retombent sous forme de gouttelettes dans l'essencier et forment avec l'eau un mélange hétérogène. Les huiles essentielles obtenues sont séchées sur les sels de sulfates anhydres ($MgSO_4$) avant d'être pesées puis conservées dans des flacons hermétiques à une température $< 6^\circ C$.

Les conditions opératoires liées à hydrodistillation assistée par micro-onde des deux huiles essentielles sont regroupées dans le tableau (4.2).

Tableau 4.2 : Conditions opératoires de l'hydrodistillation assistée par micro-onde

Espèces	Armoise blanche	Rue de montagne
Temps	90	30
Quantité de matière végétale sèche (gr)	50	50
Quantité d'eau (litre)	1	1
Puissance (W)	300	300

3. Détermination du rendement d'extraction

Selon la norme **AFNOR (1986)**, le rendement en huile essentielle (RHE) est défini comme étant le rapport entre la masse d'huile essentielle obtenue après l'extraction (M') et la masse de la matière végétale utilisée (M). Le rendement est exprimé en pourcentage, il est exprimé par la formule suivante :

$$R\% = \frac{M'}{M} \times 100$$

RHE : Rendement en huile essentielle en %.

M' : Masse d'huile essentielle en gramme.

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

4. Cinétique d'extraction

La cinétique d'extraction permet de suivre le processus d'hydrodistillation en fonction de temps. L'objectif principal est d'optimiser le temps nécessaire pour un obtenir le rendement maximale.

5. Propriétés physico-chimiques et organoleptiques

Dans cette partie, nous avons déterminé les différentes propriétés physico-chimiques des huiles essentielles des espèces étudiées.

5.1. Mesure des indices physiques

5.1.1. Détermination de l'indice de réfraction : (Norme NF T 75-112)

C'est le rapport entre le sinus des angles d'incidence et de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'HE maintenue à une température constante.

On mesure l'indice de réfraction à l'aide d'un réfractomètre (Abbe) à la température ambiante puis ramenés à 20°C par formule :

$$I_{20} = I_t + 0,00045 (T - 20^{\circ}\text{C})$$

Où :

I_{20} : Indice à 20°C.

I_t : Indice à la température de mesure.

T : Température de mesure.

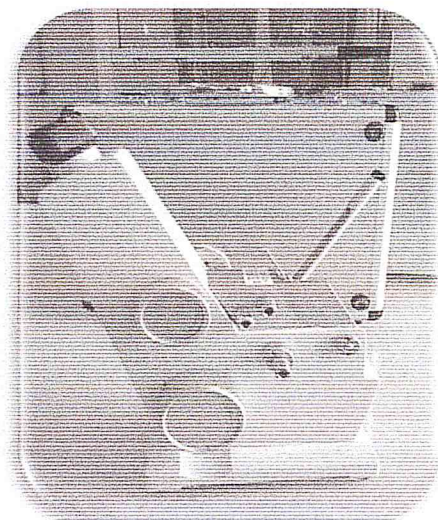


Figure 4.6 : Réfractomètre d'Abbe

6. Mesures des indices chimiques

6.1. Détermination de l'indice d'acide : (Norme NF (T 75-103))

C'est le nombre en milligrammes d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire à la neutralisation des acides libres contenus dans un gramme d'huile essentielle.

L'indice d'acide est donné par la formule suivante :

$$I_A = V \cdot C \cdot \frac{56.11}{m}$$

V : est le volume, en ml, de solution de KOH utilisé pour le titrage.

C : est la concentration exacte, en moles par litres, de la solution de KOH.

m : est la masse, en grammes, de l'huile essentielle.

La figure suivante représente les différentes étapes de la détermination d'indice d'acide.



Figure 4.7 : *Les différentes étapes de détermination d'indice d'acide*

6.2. Détermination de l'indice d'ester (AFNOR NF T 75-104 : 1994)

C'est le nombre en milligramme d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libérés par l'hydrolyse des esters contenus dans un gramme d'huile essentielle.

L'indice d'ester est donné par la formule suivante :

$$IE = \frac{28,05}{m} (V_0 - V_1) - IA$$

Où :

IE : Indice d'ester ;

V_0 : est le volume, ml, de la solution de HCl utilisé pour l'essai à blanc ;

V_1 : est le volume, ml, de la solution de HCl utilisé pour la détermination ;

m : est la masse, en grammes, de l'huile essentielle ;

IA : est la valeur de l'indice d'acide déterminé selon la norme NF T 75-103.

La figure suivante représente les différentes étapes de la détermination d'indice d'ester.

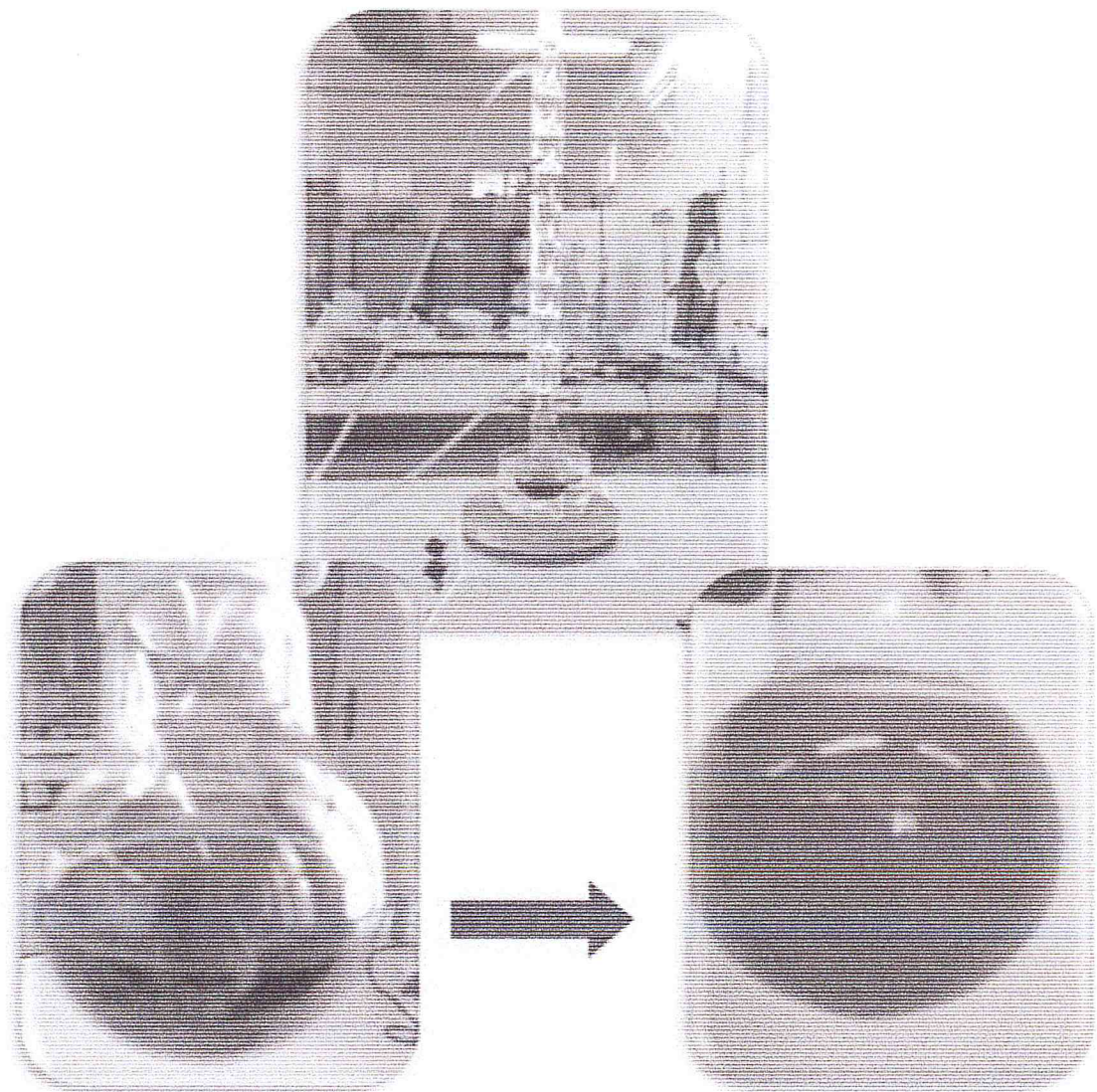


Figure 4.8 : *Etapes de détermination de l'indice d'ester*

6.3. Propriétés organoleptiques

Les propriétés organoleptiques de l'huile essentielle concernent la détermination de l'aspect, la couleur et l'odeur.

7. Analyse par spectroscopie Infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)

➤ Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier certaines fonctions chimiques. Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge, de 2,5 à 25 μm) qui vont entraîner des mouvements de vibrations des liaisons chimiques (Deniau, 2002).

L'analyse qualitative des composés carbonylés des huiles essentielles étant réalisée par un spectrophotomètre **FTIR**. Les spectres sont enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre piloté par un ordinateur grâce au logiciel spécial.

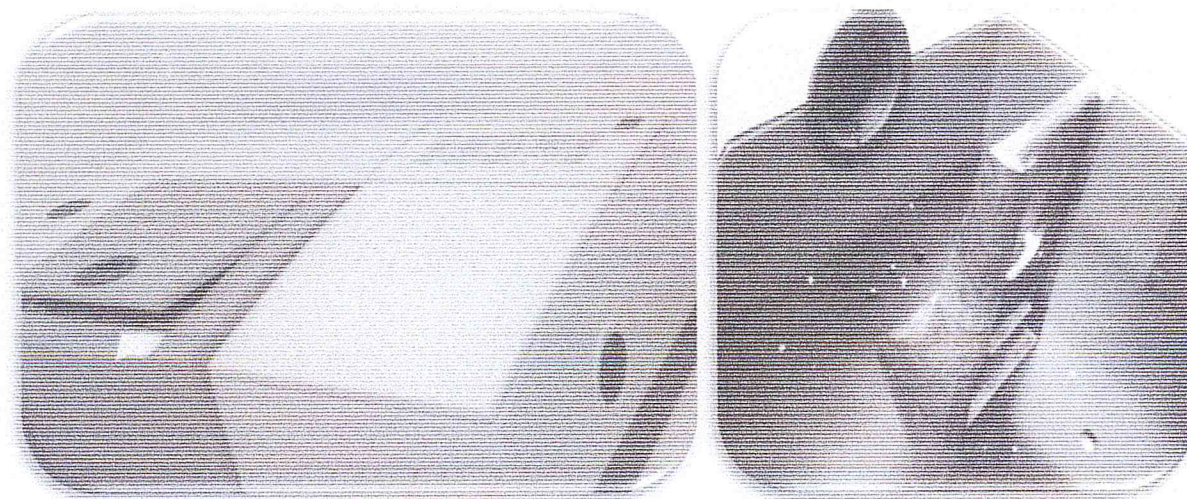


Figure 4.9 : *Un spectrophotomètre FTIR à transformée de fourrier*

➤ Préparations des échantillons

Pour faire notre mesure, on a préparé notre échantillon à analyser sous forme d'une pastille en utilisant la méthode suivante :

Le bromure de potassium sous forme de poudre est broyé dans un mortier très finement et presser à l'aide d'une pastilleuse photo (4.10), on verse une goutte de huile essentielle sur la pastille en KBr, la pastille est placée dans le spectromètre, puis le spectre est enregistré en suivant les instructions sur l'appareil.



Figure 4.10 : Pastilleuse

8. Etude de l'activité antibactérienne d'Amoise blanche et la Rue de montagne

8.1. L'aromatogramme

L'aromatogramme est basé sur une technique utilisée en bactériologie médicale, appelée « antibiogramme » ou « méthode par diffusion en milieu gélosé » ou encore « méthode des disques ».

Cette méthode a l'avantage d'être d'une grande souplesse dans le choix des antibiotiques testés, de s'appliquer à très grand nombre d'espèces bactériennes et d'avoir été largement évaluée par 50 ans d'utilisation mondiale.

Il s'agit d'une méthode en milieu gélosé à l'agar réalisé dans une boîte de pétri. Le contact se fait par intermédiaire d'un disque absorbant sur lequel on dépose une quantité donnée d'huile essentielle.

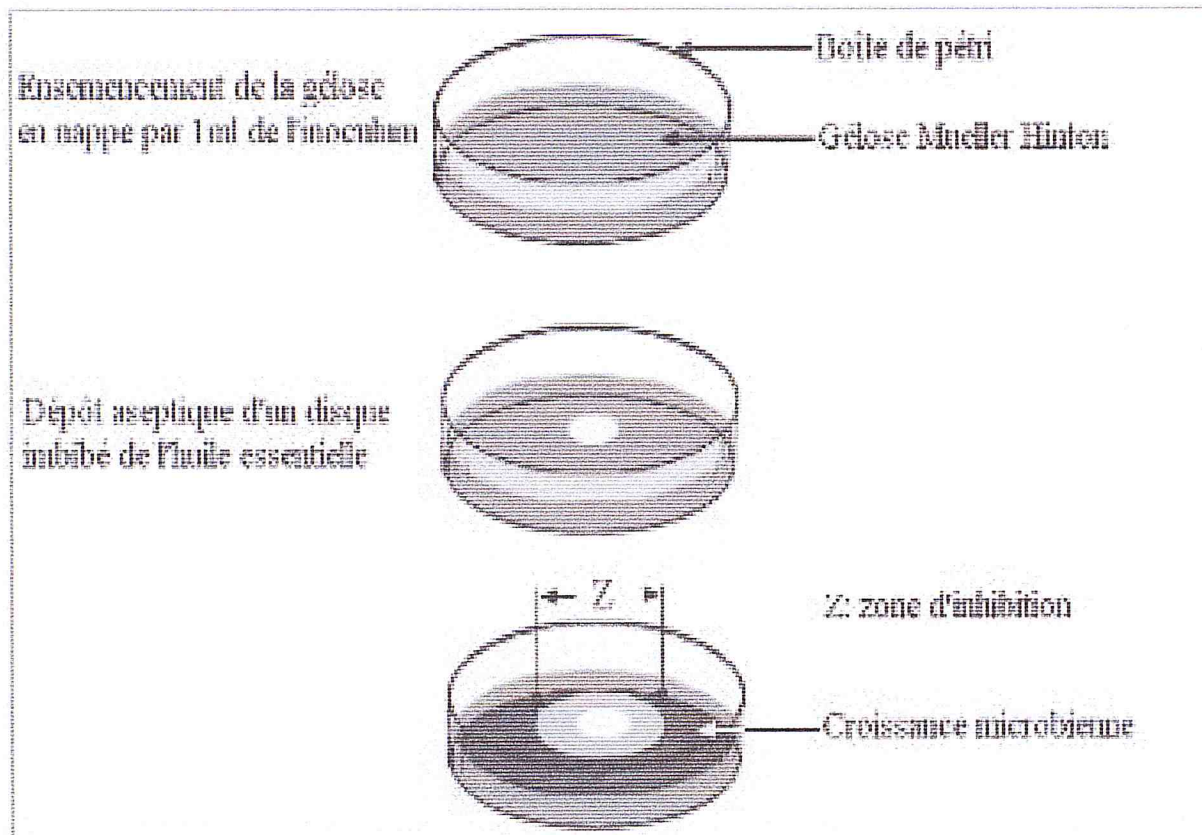


Figure 4.11 : Illustration de méthode des antibiogrammes

➤ Principe générale

Cette méthode consiste à déposer un disque stérile en cellulose (de 9mm de diamètre) imprégnés avec une quantité d'huile essentielle. Les disques sont déposés sur la surface d'une gélose uniformément ensemencé d'une suspension de bactérie à étudier. Pendant l'incubation l'huile essentielle va diffuser à partir du centre du disque, la lecture des résultats se fait par la mesure du diamètre en (mm) de la zone claire autour du disque, appelée « zone d'inhibition », ce dernier est le critère qui détermine la résistance ou sensibilité de la bactérie vis-à-vis de la substance antibiotique.

8.2. Les souches bactériennes choisies

Les souches microbiennes référencées ATCC (American Type culture collection) proviennent du l'unité de bactériologie clinique de laboratoire centrale de l'Etablissement Public Hospitalier de BOUFARIK.

Les caractéristiques et les références des différentes souches utilisées sont représentées dans le tableau suivant.

Tableau 4.3 : Caractéristiques des souches microbiennes testées.

Nom de la souche	N° ATCC	Gram	Principales infections causées
<i>Staphylococcus aureus</i>	6538	+	<ul style="list-style-type: none"> • Infections urinaires. • Gastro-entérites. • L'ostéomyélite et l'arthrite.
<i>Bacillus subtilis</i>	6633	+	
<i>Salmonella typhi</i>	14028	-	<ul style="list-style-type: none"> • Infections digestives. • Fièvre typhoïde.
<i>Escherichia coli</i>	8739	-	<ul style="list-style-type: none"> • Diarrhées dysentériques. • Gastro-entérites.

8.3. Protocole expérimental

➤ Préparation des milieux de culture

Dans un bain Marie infuser le milieu gélosé (Muller Hinton : MH pour les bactéries).

Couler le milieu dans les boîtes de pétri à raison de 15ml par boîte.

➤ Préparation de l'inoculum

Les suspensions bactériennes ont été réalisées par prélèvements de 3 à 4 colonies isolées d'une culture pure de 18h. Elles sont diluées dans un 10ml d'eau physiologique stérile, puis agiter au vortex pour obtenir une suspension légèrement opale ensuite leurs densités

optiques été mesurées à 625 nm. La densité optique des suspensions est fixée à 0.1 qui est l'équivalent de 0.5 MC Farland.

➤ **Ensemencement**

Après solidification du milieu de culture, la suspension bactérienne à tester est étalée en surface à l'aide d'un écouvillon stérile.

➤ **Dépôt des disques**

Les disques en cellulose stériles, imbibés d'une quantité d'huile essentielle, sont déposés sur la surface de la gélose, puis laisser diffuser sur la paillasse pendant 30min. L'incubation s'effectue à 37°C pendant 24H.

➤ **Incubation**

Les boîtes ont été incubées à l'étuve à 37°C pendant 24h.

➤ **Lecture**

Mesure le diamètre des zones claires autour des disques (zone d'inhibition) à l'aide d'un pied à coulisse.

Partie II

1. Introduction

Cette partie de travail est consacrée à l'étude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles extraites d'Armoise blanche et Rue de montagne vis-à-vis la corrosion de l'aluminium par deux méthodes : la gravimétrie et la méthode électrochimique.

2. Préparation des surfaces

Puisque la corrosion est un phénomène interfaciale entre le métal et son environnement, alors l'état de surface joue un rôle très important dans le comportement du métal vis à vis de la corrosion. La préparation des surfaces des échantillons a été effectuée en utilisant le matériel suivant : Une polisseuse mécanique et du papier abrasif.

2.1. Polissage

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries : 280, 400, 600 et 1200 afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec l'eau distillée.

L'une des faces de l'échantillon (utilisé dans les tests électrochimiques) a été soudée à un conducteur électrique pour permettre sa connexion au potentiostat. Le polissage a été ensuite effectué de la même manière que précédemment. L'échantillon a été couvert d'une couche isolante à l'exception de la face à exposer au milieu.

2.2. Préparation et usinage des échantillons

L'alliage d'aluminium (AU4G) utilisé dans notre travail, appartient à la série 2000(Al, 4%Cu, Mg) des alliages d'aluminium, c'est à dire que son principal élément d'addition est le cuivre, sa composition chimique est donnée dans le tableau suivant :

Tableau 4.4 : composition de l'alliage 2017

Elément d'addition	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Cu	Al
Pourcentage %	0.62	0.51	0.59	0.53	0.12	0.09	0.03	3.83	93.68

Les échantillons utilisés ont été découpés à partir d'une barre. Les échantillons pour la gravimétrie on découpe sous forme cylindrique de rayon 1.5 cm et la hauteur 0.5 cm (Figure 4.13).

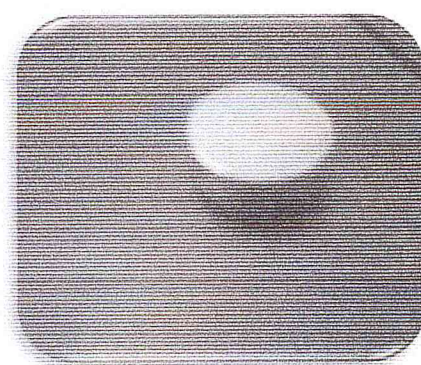


Figure 4.12 : Échantillon pour la gravimétrie.

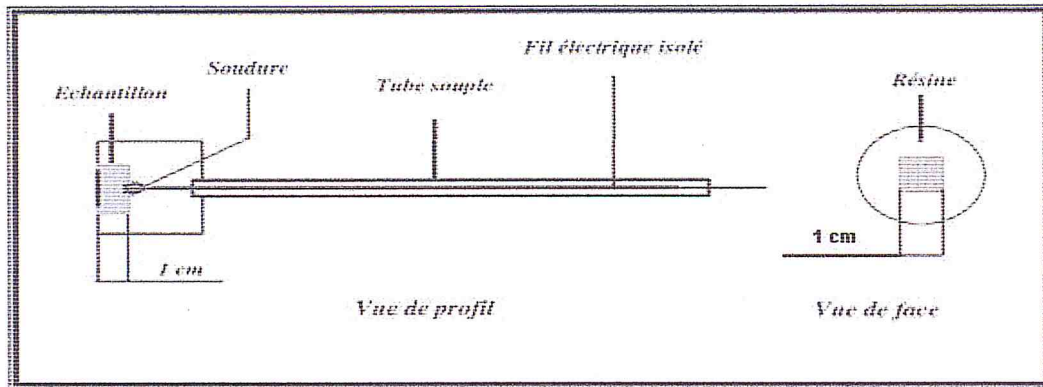


Figure 4.13 : Échantillon utilisé dans la technique électrochimique

2.3. Préparation des solutions

La solution acide préparée à partir de produit commercial, l'acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée. la gamme des concentrations utilisées pour les deux inhibiteurs est de 0.5ml/l, 1ml/l, 1.5ml/l, 2ml/l, 2.5ml/l, 3ml/l.

Les inhibiteurs utilisés dans ce travail :

- Huiles essentielle d'Armoise blanche (HA).
- Huile essentielle de la Rue de montagne (HB).

3. Etude gravimétrique

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un alliage de l'aluminium dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. les échantillons d'aluminium sont immergés dans HCL 1M sans et avec addition de déférente concentration d'huile essentielle (HA) Armoise blanche et d'huile essentielle (HB) Rue de montagne. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 1h d'immersion, à une température 20°C à l'aire atmosphérique. la valeur de l'efficacité inhibitrice donnée et la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivant :

$$E\% = \left(\frac{W_0 - W_{inh}}{W_0} \right) \times 100$$

Avec : $E\%$: Efficacité d'inhibition.

w_0 : la perte de poids de l'aluminium sans l'inhibiteur.

w_{inh} la perte de poids de l'aluminium avec l'inhibiteur.

Le schéma du montage utilisé est illustré sur la figure 4.15.

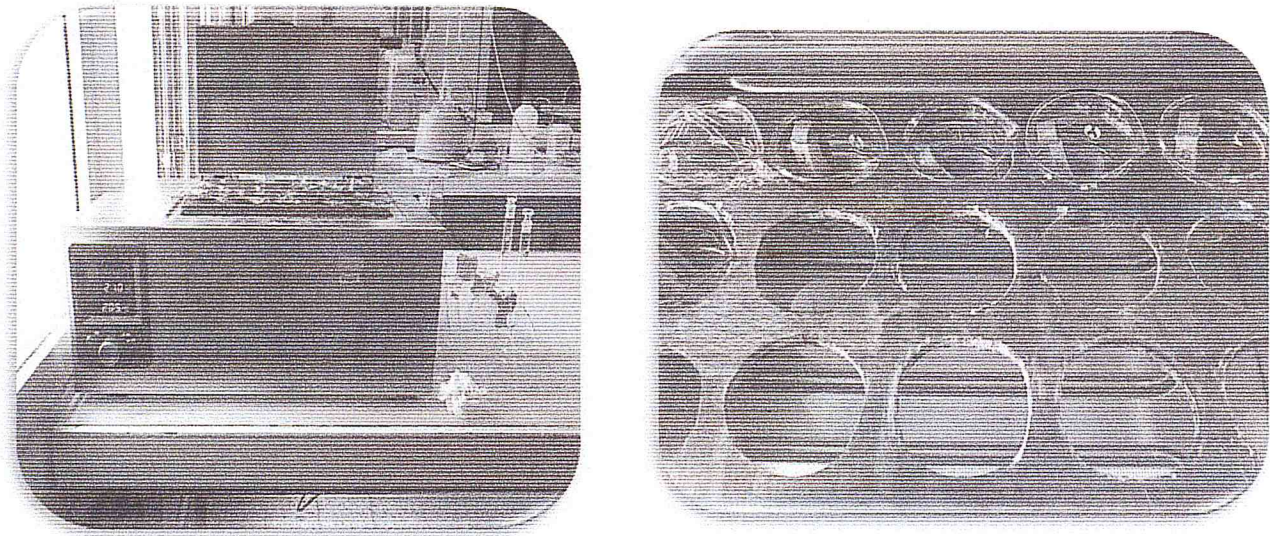


Figure 4.14 : Montage expérimental de la gravimétrie

4. La méthode électrochimique

Pour la caractérisation du comportement électrochimique de l'aluminium vis-à-vis de la corrosion, dans le milieu considéré, nous avons opté pour l'emploi des méthodes électrochimique, habituellement utilisés pour l'étude des inhibiteurs :

- Courbes de polarisation (intensité-potentiel) et la détermination des droites de tafel.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un potentiostat (PGP 201) piloté par un logiciel d'analyse (Voltera4).

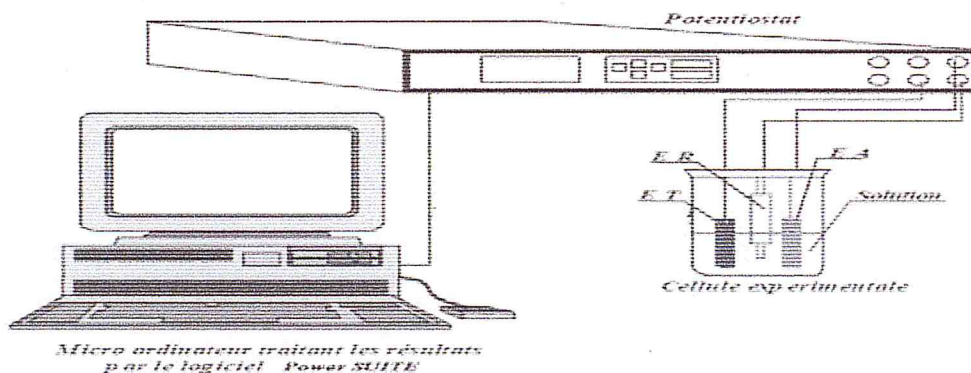


Figure 4.15 : Dispositif Expérimental de la technique électrochimique

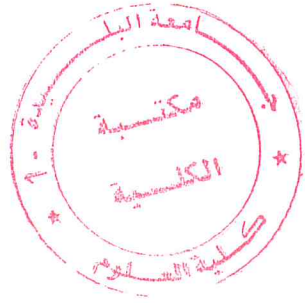
La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en verre et a une contenance de 100 ml .elle est munie d'une double enveloppe permettant la régularisation de la température, par l'intermédiaire d'un bain thermostat, l'électrode de travail est un disque en aluminium 2017 de 1 cm² de section, enrobé dans une résine époxy, qui permet d'éviter toute infiltration d'électrolyte.la contre électrode est une grille en platine, placé vis-à-vis de l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée ECS (+0.24 V/ENH).

Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continu, avec une vitesse de balayage égale 0.5mv/s et de -200mv jusqu'à 200mv vs E_{corr}. Le potentiel de l'électrode de travail (ET) atteint sa stabilité après une attente de 30 min les mesures peuvent alors être effectuées.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) pour différentes concentrations en inhibiteurs sont déterminés, l'efficacité inhibitrice est définie comme suit :

$$E\% = \left(\frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \right) \times 100$$

Ou i_0 et i_{inh} sont les valeurs de densité du courant de corrosion de l'aluminium déterminés par exploitation des droites cathodiques et anodiques de tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.



CHAPITRE

5

Chapitre 1 : Présentation des espèces étudiées

Chapitre 2 : Généralité sur l'huile essentielle

Chapitre 3 : Etude de l'inhibition de corrosion

Chapitre 4 : Matériels et Méthodes

Résultats et Discussion

Partie I

1. Le rendement en huile essentielle

L'étude du rendement en huile essentielle a été effectuée en fonction de la partie aérienne sèche de la plante.

1.1. Rendement en huile essentielle d'Armoise blanche

Le rendement obtenu est résumé dans le tableau suivant :

Tableau 5.1 : Rendement en huile essentielle d'Armoise blanche

Technique	Hydrodistillation	Micro-onde
Temps (min)	90	30
Masse de matière sèche (g)	100.00	50.01
Masse d'huile essentielle (g)	2.14	0.33
Rendement (%)	2.14	0.65

D'après les résultats de tableau 5.1, on remarque que le rendement d'extraction d'huile essentielle d'Armoise blanche par hydrodistillation 2.1%, est supérieure de rendement obtenue par hydrodistillation assistée par micro-onde 0.65%. Le paramètre de temps dans extraction par micro-onde est plus court que de l'hydrodistillation.

1.2. Rendement en huile essentielle de la rue de montagne

Le rendement obtenu est résumé dans le tableau suivant :

Tableau 5.2 : rendement en huile essentielle de la Rue de montagne.

Technique	Hydrodistillation	Micro-onde
Temps (min)	90	30
Masse de matière sèche (g)	50.03	50.02
Masse d'huile essentielle (g)	1.65	0.42
Rendement (%)	3.3	0.8

Il apparaît au vu des résultats du tableau 5.2 que le rendement d'huile essentielle de la *Rue de montagne* obtenu par hydrodistillation 3.3%, cette valeur étant supérieure que celle obtenu par assistée par Micro-onde est de 0.8%. Le rendement d'huile essentielle obtenu par extraction par hydrodistillation assistée par micro-onde est supérieur avec un temps d'épuisement court de 30min à ce obtenu par hydrodistillation dans 90 min. Cette différence du rendement est due en premier à localisation d'huile essentielle de la rue se située dans des poches sécrétrices de la plante ce qui rend l'extraction par micro-onde est la meilleure méthode pour notre plante afin d'éviter les phénomènes d'hydrolyse et d'estérification.

2. Variation du rendement en huile essentielle de la durée d'extraction

Lors de cette étude, un suivi cinétique a été réalisé sur l'extraction de l'huile essentielle de la partie aérienne des espèces étudiées.

2.1. Armoise blanche

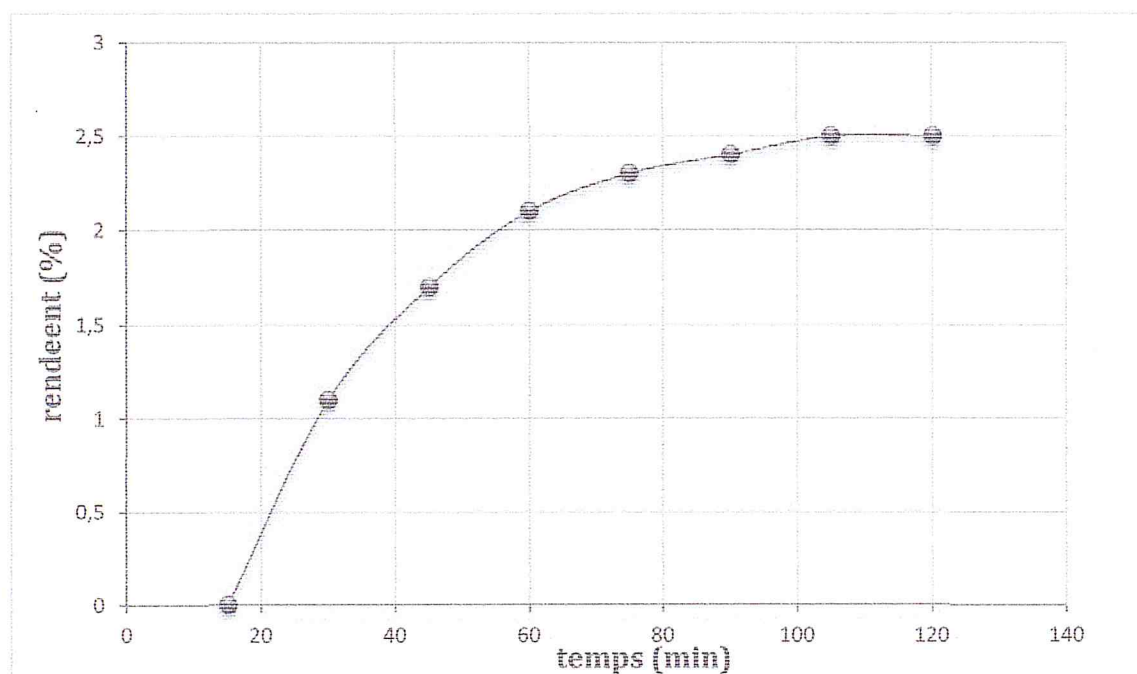


Figure 5.1 : Evolution du rendement de l'huile essentielle d'Armoise blanche en fonction de la durée d'extraction

D'après les résultats obtenus, la cinétique se divise en trois étapes :

- la première étape, un palier pour un rendement nul, correspondant à la phase de chauffage de la matrice allant du début jusqu'à 20min.
- -La seconde correspond à un saut marqué de la quantité d'HE récupérée allant de 25min jusqu'à 80 min.
- -la troisième étape, la courbe tend vers un second palier qui correspond au rendement maximum possible.

2.2. La Rue de montagne

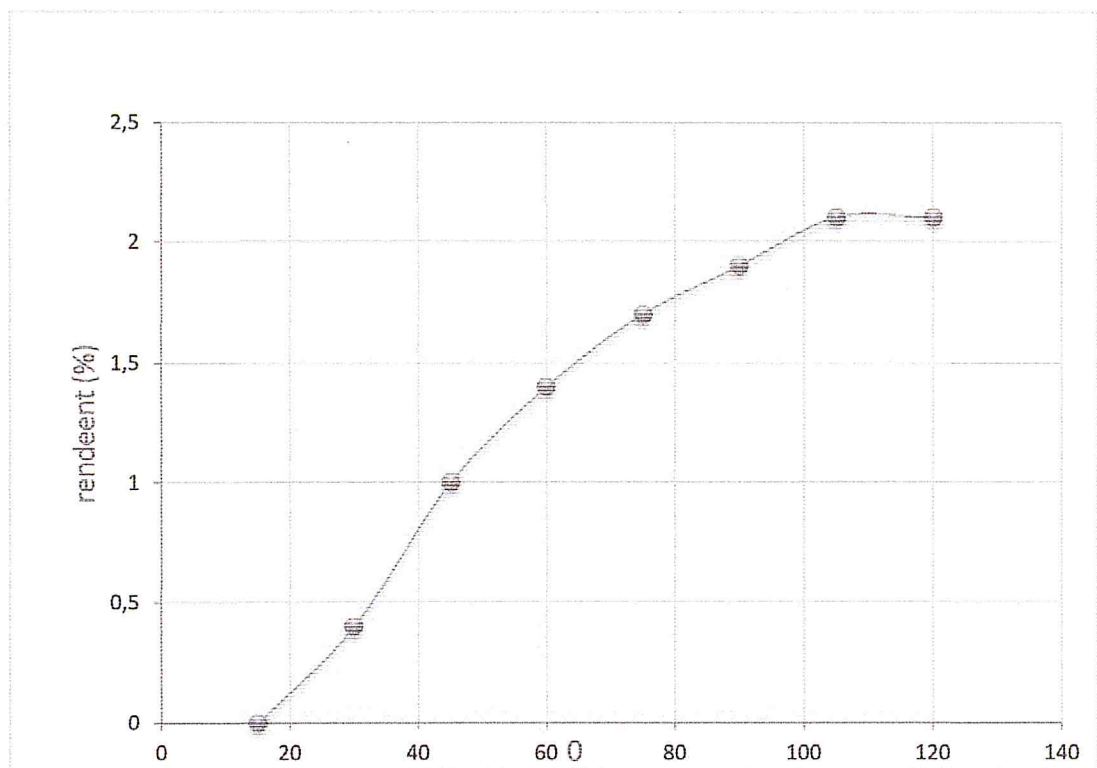


Figure 5.2 : Evolution du rendement de l'huile essentielle de Rue de montagne en fonction de durée d'extraction

D'après les résultats obtenus, on remarque que :

La première goutte d'huile essentielle est récupérée au bout d'un temps égal à 30min.

L'allure générale de la courbe représentant le rendement en fonction du temps est croissant. Il augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum égal à 2.1%. Au bout de 100min, un palier est enregistré et au-delà de ce temps, la variation du rendement est négligeable.

Cette courbe suggère trois étapes :

- Une première étape, lente allant du début d'extraction jusqu'à 30 minutes et un rendement très faible.
- Une seconde étape, où plus de 90% de l'HE est extraite, cette étape est légèrement rapide entre 40 et 90 minutes.
- Une troisième étape correspond à une ligne horizontale qui enregistre la fin de l'extraction et au cours de cette étape la courbe tend vers un palier qui correspond au rendement maximal possible.

3. Caractéristiques organoleptiques

Les différentes caractéristiques organoleptiques des huiles essentielles ont été notées à l'issue de sa récupération, les caractères organoleptiques regroupés dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Caractéristiques organoleptiques des huiles essentielles d'Armoise blanche et de Rue de montagne

Caractéristique / Huile essentielle	Aspect	Couleur	Odeur
Armoise blanche	Liquide, visqueuse, mobile	Jaune	Forte odeur, caractéristique
Rue de montagne	Liquide limpide	Jaune pâle	Odeur caractéristique à de l'espèce

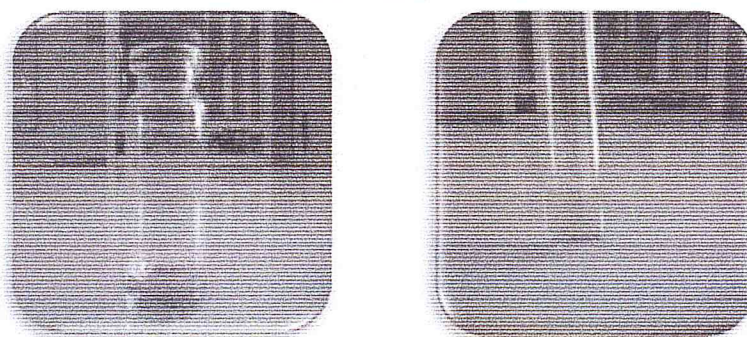


Figure 5.3 : Huile essentielle d'Armoise blanche et Rue de montagne

4. Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles étudiées

Les résultats des analyses physico-chimiques sont donnés par le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des huiles essentielles

Indices Huile essentielle	Indice de réfraction à 20°C	Indice d'acide (IA)	Indice d'ester (IE)	Indice de saponification (IS)
Armoise blanche	1.474	3.36	30.03	33.66
Rue de montagne	1.429	1.7	12.32	14.03

Pour les indices physiques la valeur d'indice de réfraction des deux huiles essentielles mesurées est supérieure à l'indice de réfraction de l'eau à 20°C (1,333). Et cela indique leurs richesses en constituants chimiques.

L'indice d'acide (IA) donne une idée sur le taux des acides libres dans l'HE. Une valeur élevée indique une dégradation d'HE (hydrolyse des esters) durant sa conservation. Dans notre étude la valeur d'indice d'acide est faible ce qui prouve de bonne conservation de l'HE et montre que nos huiles essentielles sont stables.

L'huile extraite est caractérisée par un indice d'ester élevé ce qui ne permet pas une longue durée de conservation.

5. Analyse de l'huile essentielle par spectrométrie infrarouge (IRTF) :

➤ Armoise blanche :

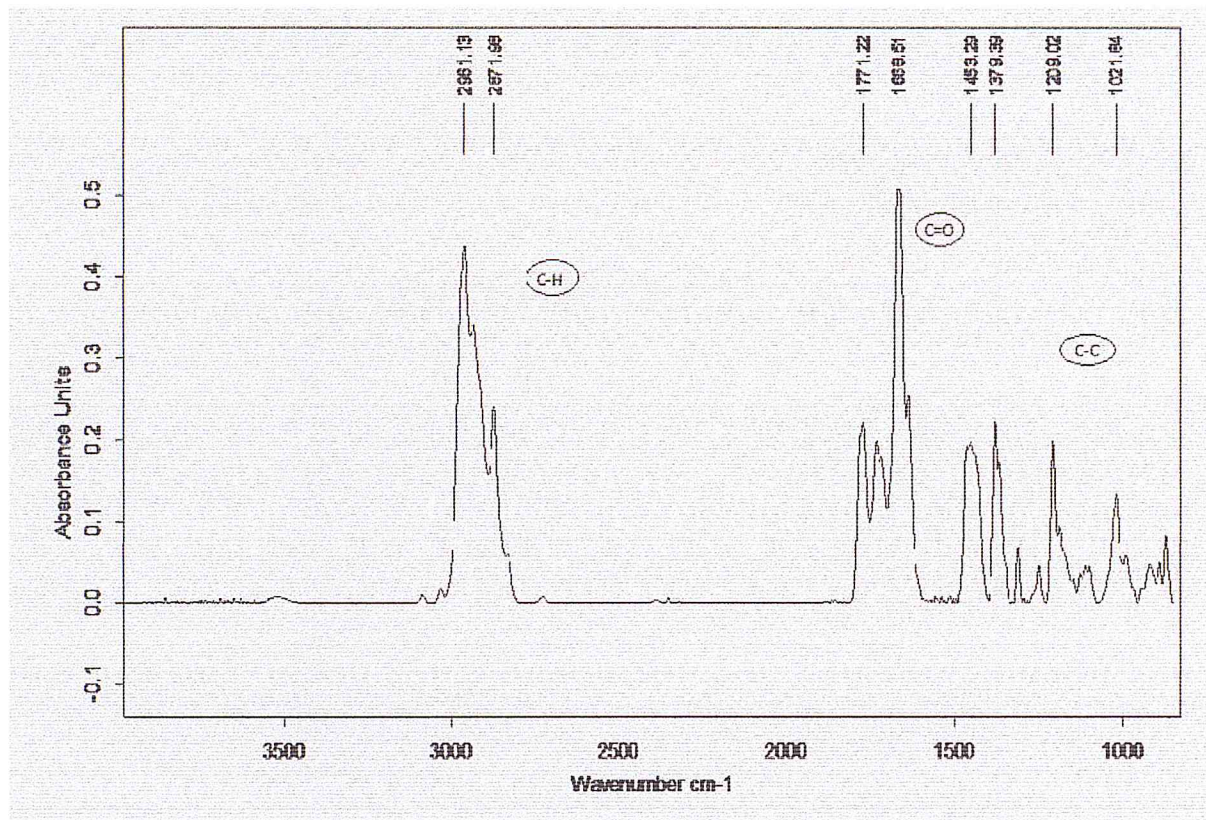


Figure 5.4 : Spectre infrarouge d'huile essentielle d'Armoise blanche extraite par hydrodistillation

On discutant le spectre on enregistre les bandes suivantes :

- Trois pics intenses relatif aux vibrations de la liaison C-H, un pic du groupement méthyle (CH₃) situé à 2961.13 cm⁻¹, et deux pics du groupement méthylène (CH₂) situé à et 2871,98 cm⁻¹
- Une bande relative aux vibrations de la liaison de groupement C=O, 1771.22 cm⁻¹ correspondant à une fonction cétonc.
- Deux bandes situées à 1453.29 cm⁻¹ et 1379.39 cm⁻¹ due à la déformation de la liaison C-H de groupement méthyle (CH₃).
- Une bande située à 1209.02 cm⁻¹ indique la liaison C-C des hydrocarbures.

➤ Rue de montagne :

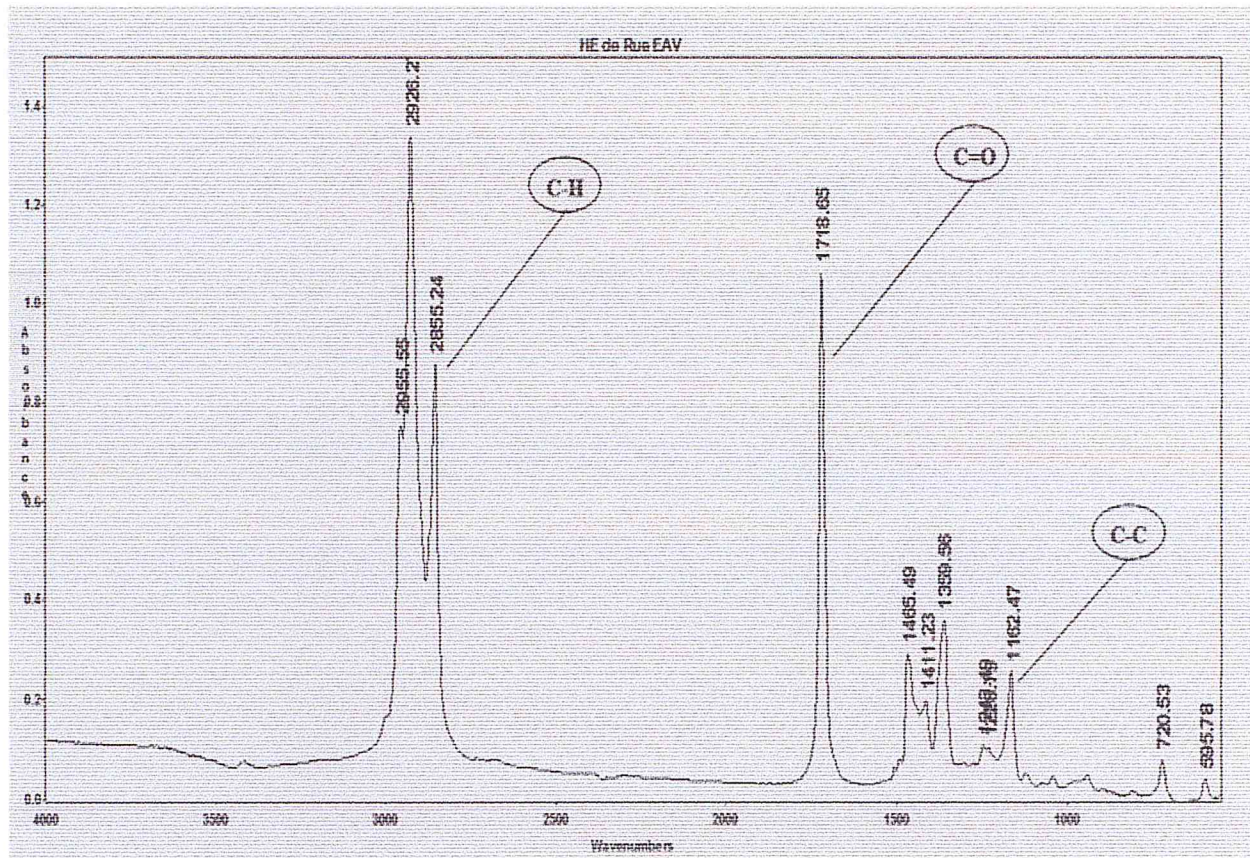


Figure 5.5 : Spectre infrarouge d'huile essentielle de Rue de montagne extraite par hydrodistillation

On discutant le spectre on distingue les bandes suivantes :

- Trois pics intenses relatifs aux vibrations de la liaison C-H, un pic du groupement méthyle (CH₃) situé à 2955.55 cm⁻¹, et deux pics du groupement méthylène (CH₂) 2927.25 cm⁻¹ et 2855,24 cm⁻¹
- Une bande correspondante à la vibration de liaison de groupement C=O situé à 1718.75 cm⁻¹ correspondant à la fonction cétone.
- Une bande située à 1475.49 cm⁻¹ due à la déformation de la liaison C-H de groupement (CH₃) et (CH₂).
- Une bande située à 1172.45 cm⁻¹ indique la liaison C-C des hydrocarbures.

6. L'étude de l'activité antibactérienne des huiles essentielles étudiées

Les tests de l'activité antibactérienne des huiles essentielles des plantes étudiées ont été effectués vis-à-vis de quatre souches bactériennes par la méthode de diffusion en milieu gélosé. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 5.5 : Diamètres (mm) des zones d'inhibition d'huile essentielle

Souche microbienne	Diamètre d'inhibition	
	Armoise blanche	Rue de montagne
<i>Staphylococcus aureus</i>	38	26
<i>Bacillus subtilus</i>	20	16
<i>Salmonella typhi</i>	<8	12
<i>Escherichia coli</i>	12	<8

La sensibilité des souches aux différents agents antimicrobiens a été classifiée par le diamètre de la zone d'inhibition représenté dans le tableau suivant :

Tableau 5.6 : Relation entre le diamètre d'inhibition et la sensibilité des souches [41]

Diamètre	Sensibilité
$D > 20\text{mm}$	Extrêmement sensible
$15\text{mm} < D < 19\text{mm}$	Sensible
$9\text{ mm} < D < 14\text{mm}$	Intermédiairement
$D < 8\text{mm}$	Non sensible (résistante)

Les résultats obtenus sont aussi présentés sur les figures suivantes, On symbolise huile essentielle d'Armoise blanche « A » et huile essentielle de Rue de montagne « B » :

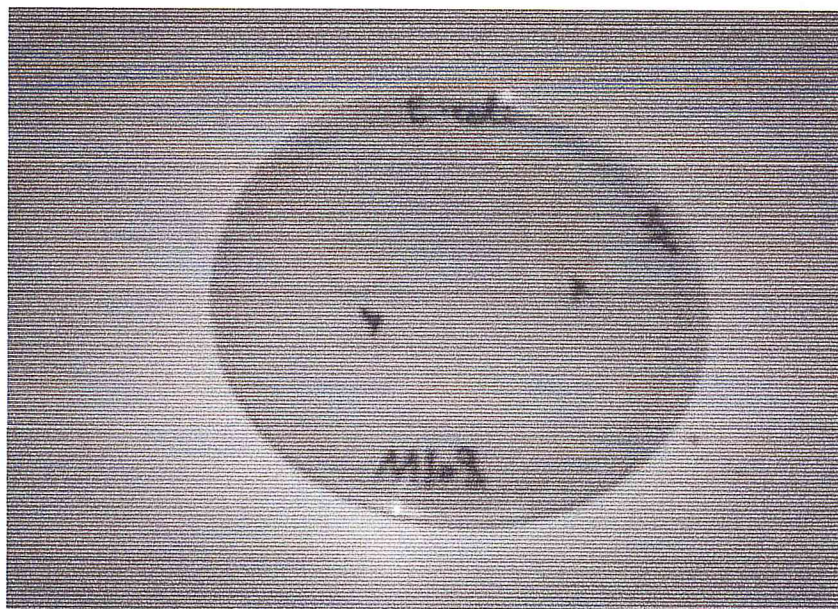


Figure 5.6 : *L'effet des huiles essentielles A et B sur Escherichia coli*

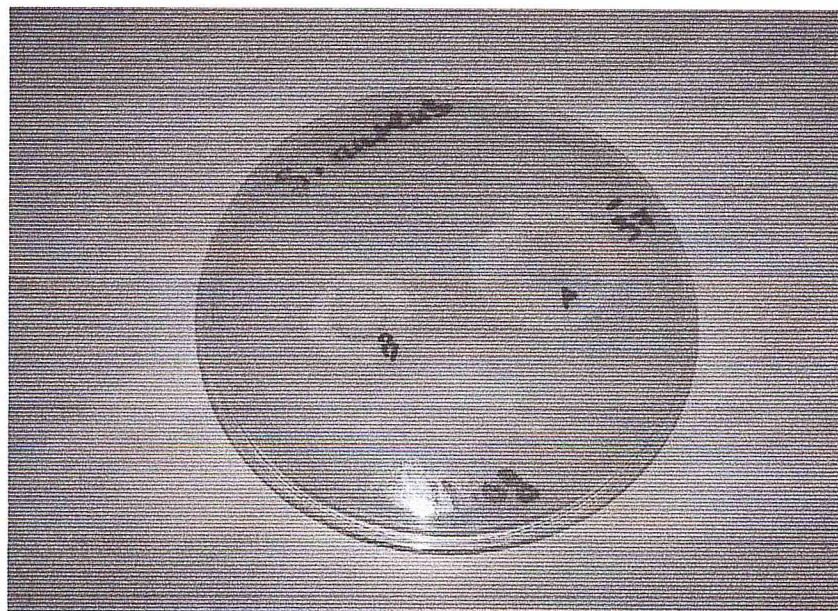


Figure 5.7 : *L'effet des huiles essentielles A et B sur Staphylococcus aureus*

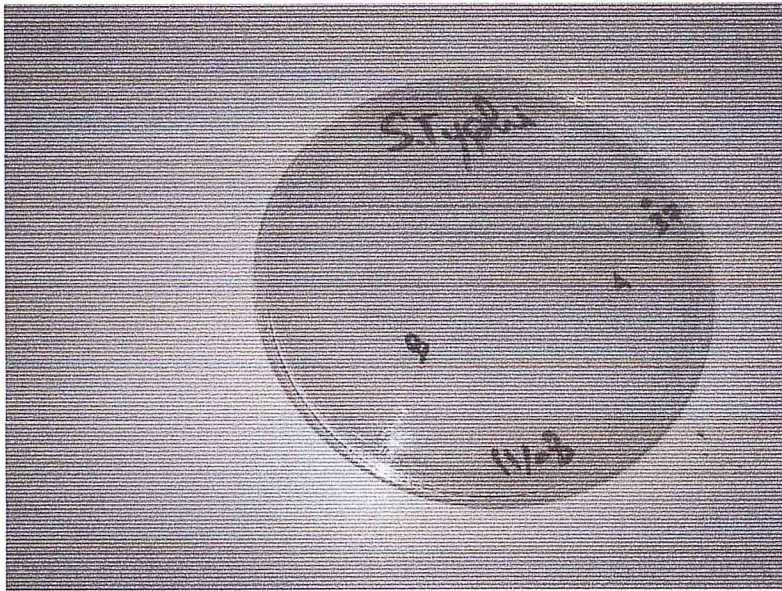


Figure 5.8 : *L'effet des huiles essentielles A et B sur Salmonella typhi*

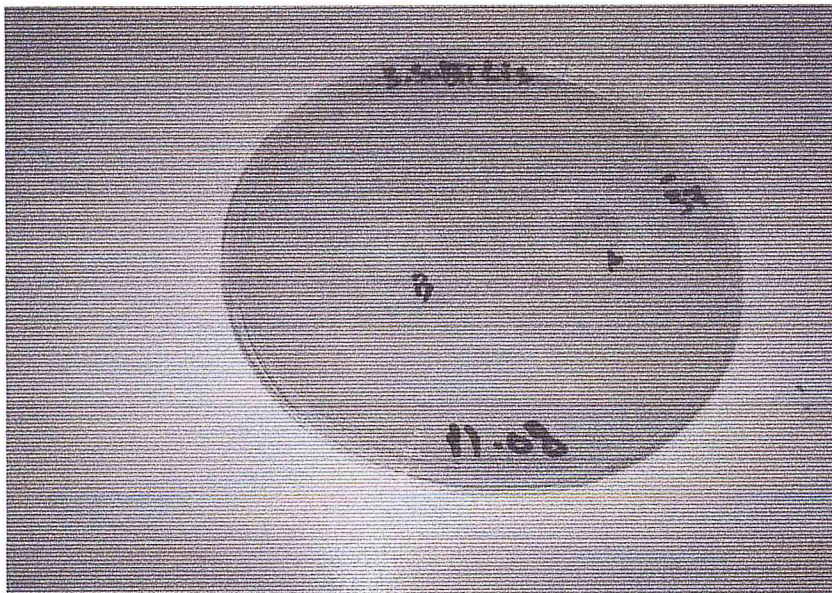


Figure 5.9 : *L'effet des huiles essentielles A et B sur Bacillus subtilis*

On peut constater d'après les résultats obtenus que les bactéries gram (+) sont plus sensibles aux bactéries gram (-). Et donc les deux huiles étudiées ont une faible toxicité au bactérie gram (-) par rapport au bactéries gram (+).

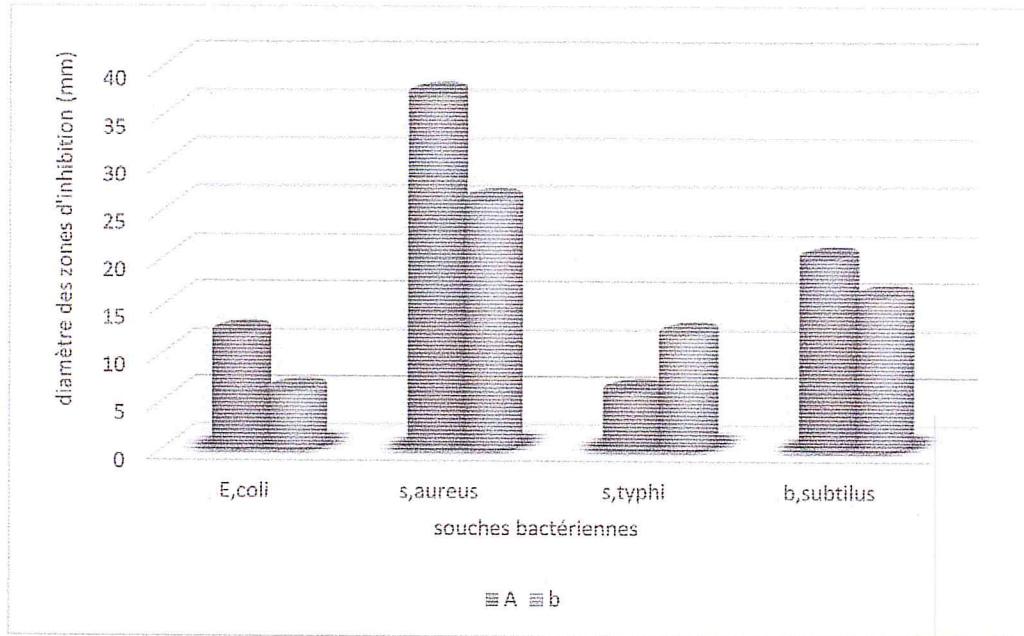


Figure 5.10 : Histogramme des diamètres d'inhibition des bactéries

Selon l'histogramme représenté par la figure 5.14, la bactérie *Staphylococcus aureus* est la bactérie la plus sensible à les huiles essentielles A et B.

Partie II

1. Introduction

Dans cette partie de chapitre nous avons étudié l'effet de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en milieu HCL 1M en absence et en présence de différentes concentrations des dérivés des huiles essentielles des espèces étudiées : (HA) et (HB).

2. Etude de l'effet inhibiteur des huiles (HA) et (HB)

2.1. Effets de la concentration

Les résultats obtenus ont été déterminés par la gravimétrie. L'étude comparative portés dans le tableau 5.7.

Tableau 5.7 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices des huiles essentielles (HA) et (HB) pour la corrosion d'aluminium dans HCl 1M pendant 1h

Concentration en (ml/l)	HA		HB	
	W (mg/cm ² .h)	E%	W (mg/cm ² .h)	E%
0	1,0986	–	1.0986	–
0.5	0.6513	40.71	0.8922	18.78
1	0.5331	51.47	0.8281	24.62
1.5	0.3976	63.80	0.5189	52.76
2	0.2214	79.84	0.5618	48.85
2.5	0.2356	78.55	0.5319	51.58
3	0.2318	78.90	0.5316	51.61

La courbe de l'évolution de la vitesse de corrosion W de l'aluminium en milieu HCL 1M, lors de l'ajout de l'inhibiteur à différentes concentrations sont représenté dans la figure (5.15).

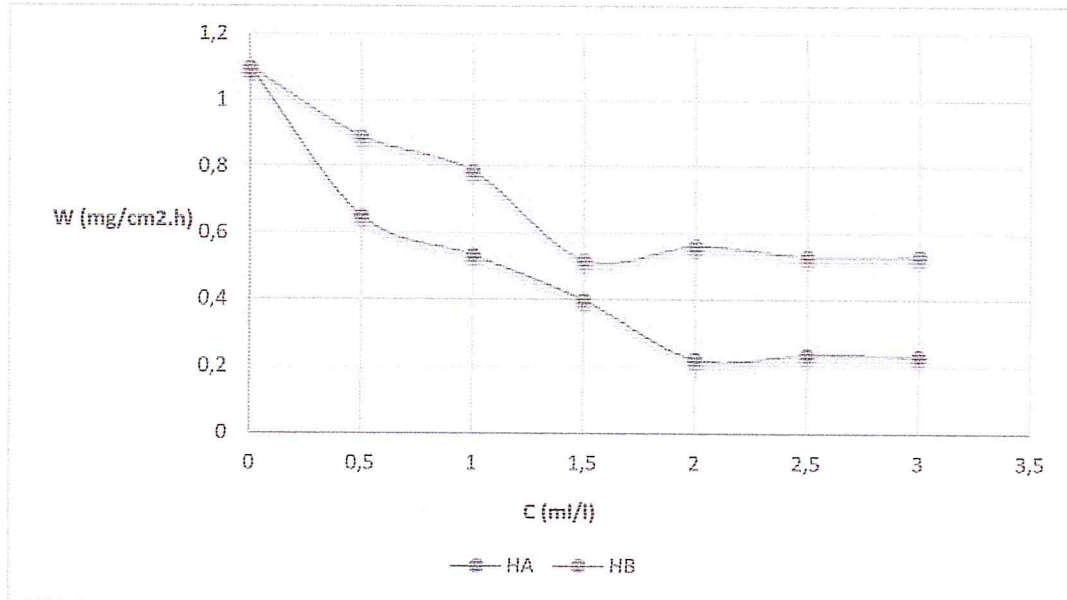


Figure 5.11 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des huiles essentielles (HA) et (HB) dans HCL 1M à 20°C

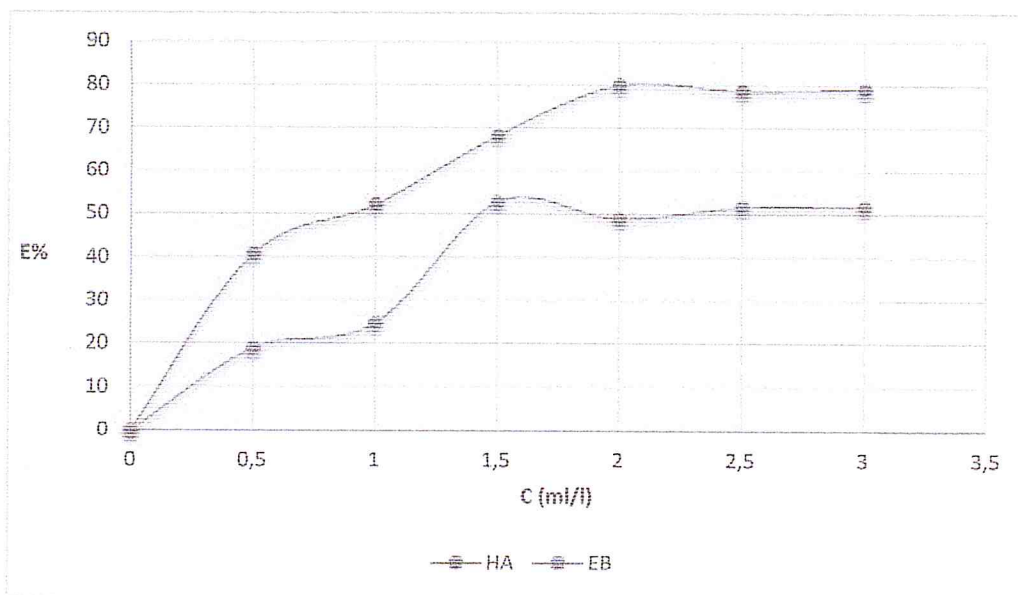


Figure 5.12 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteurs (HA) et (HB) dans HCL 1M à 20°C

L'examen de ces résultats nous a permis de noter que la vitesse de la corrosion de l'aluminium en milieu HCL 1 M diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Et par conséquent l'efficacité augmente et atteint une valeur maximale de l'ordre de 79% pour (HA) et 52% pour (HB).

2.2. L'effet de température

L'effet de température est d'une importance puisque'il est des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif, comme il peut également modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donnée.

Les mesures sont faites à différentes températures, allant de 20 jusqu'à 50°C à différentes concentrations.

➤ **Armoise blanche :**

Le tableau suivant représente les résultats obtenus avec l'huile essentielle (HA).

Tableau 5.8 : La vitesse des différentes concentrations d'inhibiteur HE d'Armoise blanche à différentes températures

		W (mg/cm ² h)						
C (ml/l)	T (°k)	Blanc	0.5	1	1.5	2	2.5	3
	303	2.35	1.77	1.53	1.17	0.85	0.87	0.89
	313	5.43	4.32	3.88	3.28	2.35	2.46	2.39
	323	12.04	10.28	8.96	7.59	5.45	5.64	5.58

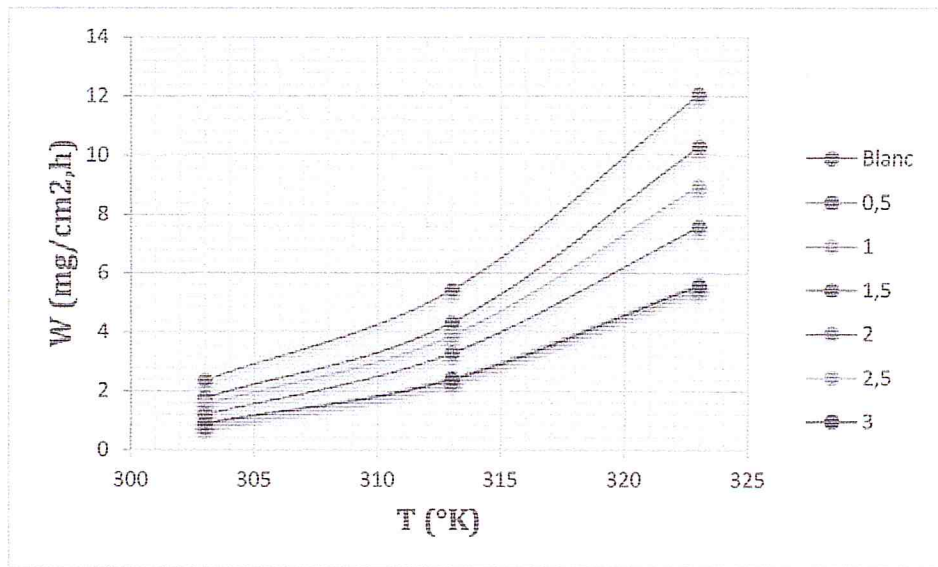


Figure 5.13 : La vitesse des différentes concentrations avec et sans inhibiteur (HA) dans une solution 1M HCl, 1h d'immersion, $T=20, 30, 40$ et 50°C

Les courbes de l'évolution l'efficacité inhibitrice E% de l'aluminium en milieu HCL 1M, lors de l'ajout de l'inhibiteur à différentes concentrations et à différentes températures sont représentées dans la figure suivante :

Tableau 5.9 : L'efficacité des différentes concentrations d'inhibiteur de HA à différents températures

		E%					
C (ml/l)		0.5	1	1.5	2	2.5	3
T (°K)							
303		24.68	34.89	50.21	63.82	62.97	62.12
313		20.44	28.54	39.59	56.72	54.69	55.98
323		14.61	25.58	36.96	54.73	53.15	53.65

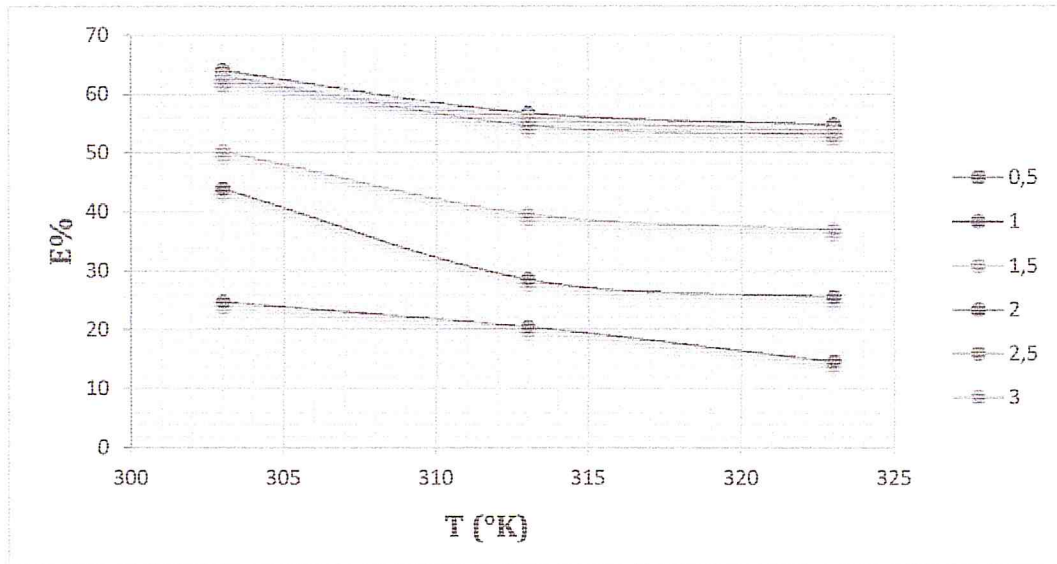


Figure 5.14 : L'efficacité d'inhibitrice de HA dans une solution 1M HCl, 1h d'immersion, T=20, 30,40 et 50°C.

➤ Rue de montagne :

Tableau 5.10 : La vitesse des différentes concentrations d'inhibiteur HB à différentes températures.

		W (mg/cm ² h)						
		Blanc	0.5	1	1.5	2	2.5	3
C (ml/l)	T (°k)	2.35	1.96	1.84	1.23	1.28	1.26	1.24
303		5.43	4.67	4.38	3.02	3.09	3.19	2.96
313		12.04	10.84	10.06	8.65	8.75	8.65	8.84
323								

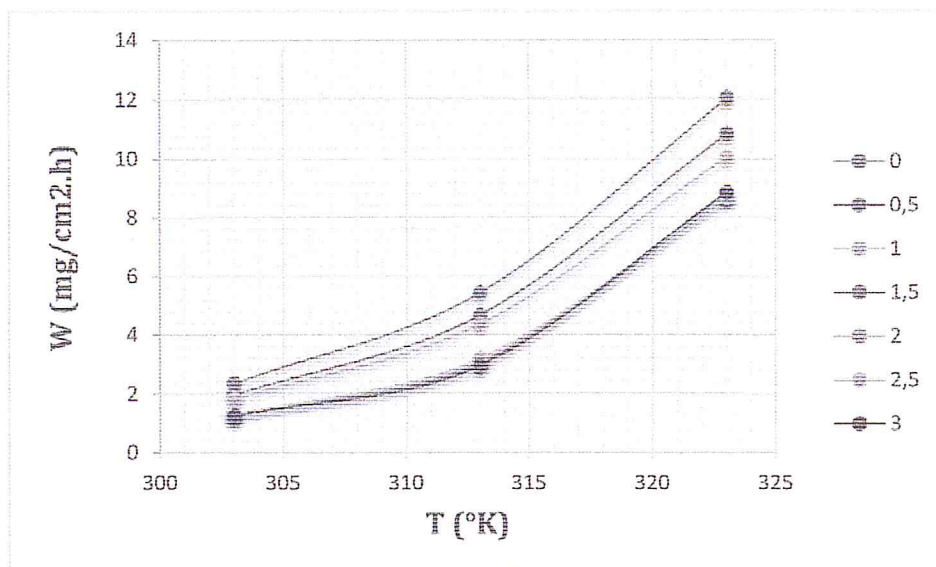


Figure 5.15 : La vitesse des différentes concentrations avec et sans inhibiteur (Rue de montagne) dans une solution 1M HCl, 1h d'immersion, T=20, 30,40 et 50°C

Tableau 5.11 : L'efficacité des différentes concentrations d'inhibiteur de Rue de montagne à différents températures

		E%					
		0.5	1	1.5	2	2.5	3
T (°k)	C (ml/l)						
303		16.59	21.7	47.65	45.52	56.38	47.23
313		13.97	19.83	44.38	52.72	41.19	45.33
323		9.89	16.41	28.09	27.26	28.11	26.55

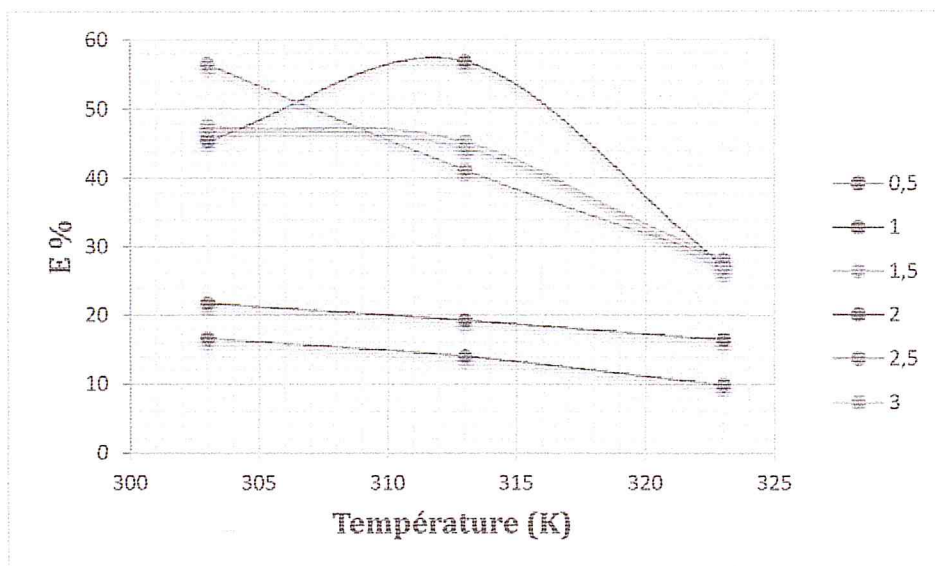


Figure 5.16 : L'efficacité d'inhibitrice de HB dans une solution 1M HCl, 1h d'immersion, $T=20, 30,40$ et 50°C .

La température est considérée comme l'un des facteurs les plus importants qui peuvent affecter le processus de la corrosion. L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs études.

Dans notre cas l'étude de l'influence de la température sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'aluminium par le (HA) et (HB) a été effectuée par la gravimétrie. D'après ce tableau nous constatons que la vitesse de la corrosion augmente au fur et à mesure que la température augmente et ce, en absence et en présence des inhibiteurs. Il montre également que l'inhibiteur garde la propriété d'inhibition pour toutes les températures étudiées.

L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température, le processus d'adsorption est donc exothermique peut impliquer l'adsorption physique, cela signifie que la dissolution de l'aluminium sera davantage bloquée sur les sites de la surface métallique, et cette augmentation est généralement liée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'aluminium, et que le processus d'adsorption est géré par un mécanisme physique (électrostatique) entre les groupements cétones et la surface du métal.

2.3. Etude électrochimique

2.3.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction de temps

La figure 5.21 et figure 5.22 présentent l'évolution $E_{corr}=f(t)$ pendant les 30 premières minutes d'immersion. D'après ces courbes, nous remarquons que le potentiel se déplace vers les valeurs les plus négatives avec l'ajout de l'inhibiteur. Ce déplacement serait la conséquence du retardement de la réaction de réduction du proton H^+ due à l'adsorption des molécules des (HA) et (HB) sur les sites cathodiques.

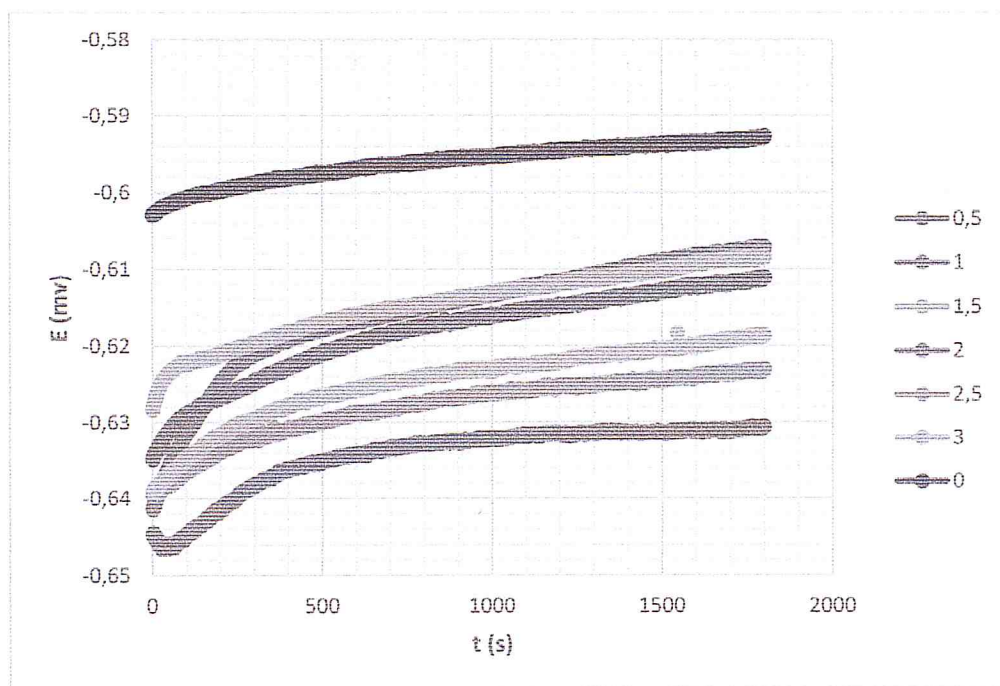


Figure 5.17 : Evolution du potentiel de corrosion $E_{corr}=f(t)$ de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en (HA)

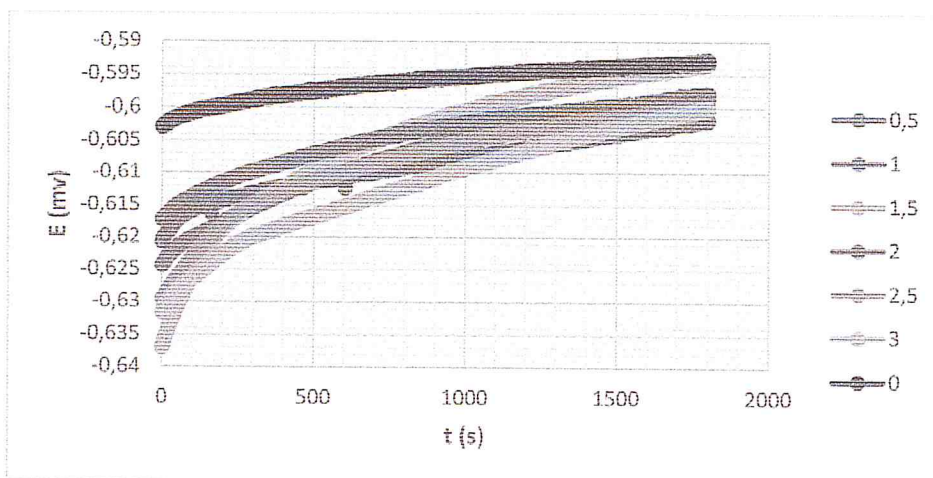


Figure 5.18 : Evolution du potentiel de corrosion $E_{corr}=f(t)$ de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en (HB)

2.3.2. Les courbes de polarisation

Dans cette méthode, le potentiel de l'électrode est stabilisé pendant 30 min avant de procéder au tracé des courbes $I=f(E)$. Les courbes de polarisation en absence et en présence de différentes concentrations en (HA) en milieu HCl 1 M sont présentées sur la figure 5.23 et en absence et en présence de différentes concentrations en (HB) sur la figure 5.24. L'allure de la courbe $\log I= f(E)$ est sensiblement identique. Dans le domaine cathodique, l'ajout des inhibiteurs induit une diminution importante du courant partiel cathodique.

La réaction cathodique : $2H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2$

La réaction anodique : $Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e^-$

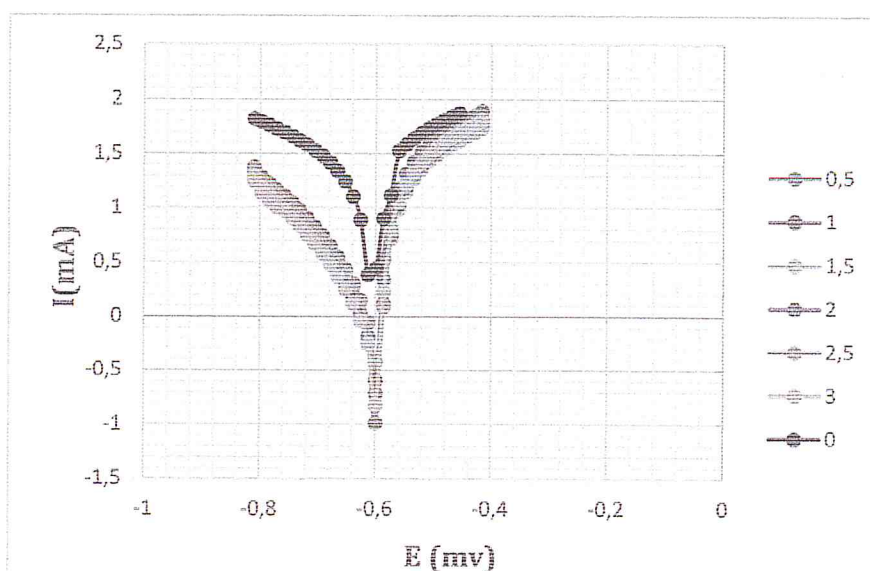


Figure 5.19 : Courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en (HA)

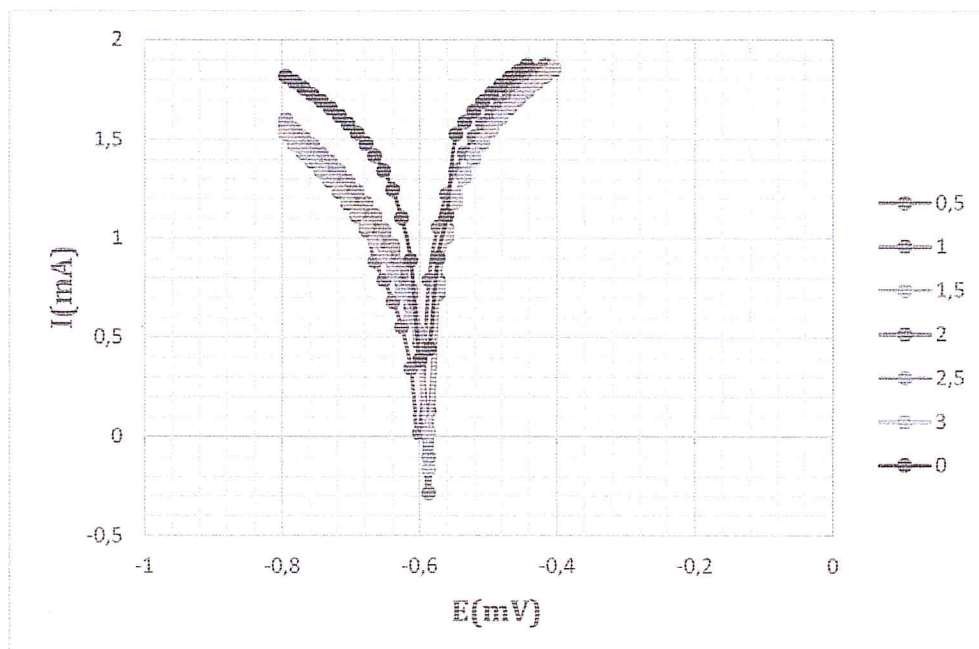


Figure 5.20 : *Courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en (HB)*

Nous constatons que l'addition de ces inhibiteurs provoque un déplacement léger du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution de la densité de courant cathodique. Ces résultats indiquent que les deux produits utilisés ont le même effet et agissent d'une manière prédominante comme des inhibiteurs cathodiques.

L'expression de l'efficacité inhibitrice $E\%$ en fonction de la densité de courant de corrosion est donnée par :

$$E\% = \left(\frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \right) \times 100$$

Les densités de courant sont déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion E_{corr} . Les paramètres électrochimiques (i_{corr} , E_{corr} , $E\%$) dérivés des courbes de polarisation i - E pour les deux produits étudiés sont regroupés dans le tableau 5.16 pour (HA) et tableau pour (HB).

Tableau 5.12 : Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différente concentration en (HA)

Concentration (ml/l)	E_{corr} (mV/ ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Efficacité inhibitrice (E %)
0	-575	18.38	–
0.5	-728	7.30	60.28
1	-697	6.50	64.63
1.5	-723	5.86	67.77
2	-710	5.80	72.22
2.5	-715	6.95	66.66
3	-718	5.85	68.17

Tableau 5.13 : Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différente concentration en (HB)

Concentration (ml/l)	E_{corr} (mV/ ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Efficacité inhibitrice (E %)
0	-575	18.38	–
0.5	-654	10.58	42.43
1	-667	10.30	43.96
1.5	-640	11.67	36.50
2	-642	11.38	38.08
2.5	-644	11.92	35.14
3	-645	11.45	37.70

D'après les résultats obtenus dans les tableaux 5.16 et tableau 5.17, nous pouvons conclure l'examen des courbes de polarisation confirme que les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent avec l'ajout des inhibiteurs. Il en est de même pour les vitesses de corrosion. Le composé (HA) s'est avéré le meilleur inhibiteur dont l'efficacité inhibitrice est maximale et atteint une valeur de 79 % à une concentration de 2 ml/l.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été d'étudier les propriétés inhibitrices et l'évaluation du pouvoir protecteur de deux inhibiteurs extraites d'Armoise blanche et Rue de montagne vis-à-vis de la corrosion d'aluminium dans le milieu acide chlorhydrique 1M.

Tout d'abord nous avons étudié l'extraction et la caractérisation des huiles essentielles de ces deux plantes aromatiques, ont été obtenues par les deux techniques d'extraction suivantes : l'hydrodistillation et l'hydrodistillation assistée par micro-onde.

L'extraction d'huile essentielle de l'Armoise blanche par l'hydrodistillation a donné rendement de (2.14%) par rapport à l'hydrodistillation assistée par micro-onde (0.65%). Cependant l'extraction d'huile essentielle de la Rue de montagne par l'hydrodistillation a permis d'obtenir un rendement (3.3%) par rapport à l'autre technique (0.8%).

La cinétique d'extraction nous a permis de déduire qu'après 1h30 d'extraction, la totalité de l'HE des deux espèces est récupérée.

L'étude analytique des huiles essentielles de l'Armoise blanche et la Rue de montagne par IRTF a montré la présence des bandes caractéristiques à la fonction cétone correspondante.

Les résultats de l'étude de l'activité antibactérienne effectués par la méthode de diffusion sur gélose ont montré une sensibilité avec les deux huiles essentielles aux bactéries gram (+) (*Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*) plus que les bactéries gram(-) (*Escherichia coli*, *salmonella typhi*).

Enfin Le travail effectué sur l'alliage d'aluminium 2017, nous a permis d'étudier l'influence des huiles essentielles d'Armoise blanche et de la Rue de montagne et de voir, l'effet :

- De la concentration des inhibiteurs ;
- De la température.

À la lumière de notre travail, on peut tirer les conclusions suivantes :

- La vitesse de la corrosion de l'aluminium en milieu HCl 1M diminue quand la concentration des inhibiteurs augmente. Et par conséquent l'efficacité augmente et

atteinte une valeur maximale de l'ordre de 79% à concentration 2ml/l pour l'Armoise blanche et 52% à concentration 1ml/l pour la Rue de montagne.

- Les inhibiteurs étudiés agissent comme inhibiteurs cathodique.

L'efficacité d'inhibition de l'Armoise blanche et la Rue de montagne diminue avec l'augmentation de la température.

- Nous pouvons conclure l'examen des courbes de polarisation confirme que les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent avec l'ajout des inhibiteurs. Il en est de même pour les vitesses de corrosion.

Références
Bibliographiques

Références

- [1] Oguzie, E.E., 2006. Pigments and ResinTechnology., 35: 334.
- [2] Yurt, A., G. Bereket, ARivrak, A. Balaban, B. Erk, 2005. J. Appl. Electrochem. 35: 1025.
- [3] Y-W. Kim, K. Chung, S-H. Yoo, S-Y. Baik, J-S. Kim, Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil, Corrosion Science (2012)
- [4] P.R. Roberge, Corrosion inhibitors, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 1999.
- [5] O. Blajiev and A. Hubin, Electrochim. Acta, 49(2004), pp. 2761–2770.
- [6] P. Raja and M. Sethuraman, Matser. Lett., 62(2008), pp. 2977–2979.
- [7] Y. Temani, Djazairiess, l'armoise, (2005).
- [8] FRANCIS JOANNES, 2001- Dictionnaire de la civilisation mésopotamienne. Ed Robert Laffont, ISBN 2-221-09207-4.
- [9] POTTIER G, 1981- Artemisia herba-alba. Flore de la Tunisie : angiospermes–dicotylédones– gamopétales, 1012 p.
- [10] OURCIVAL J M, 1992-Réponse de deux chamaephytes de la Tunisie présaharienne à différentes contraintes et perturbations. Thèse Doc. USTL, Montpellier, 167 p.
- [11] NABLI M A, 1989. Essai de synthèse sur la végétation et la phyto-écologie tunisiennes, tome I. Ed. MAB (Faculté des sciences de Tunis) ; 186-188 p.
- [12] Khebri Souad. ETUDE CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE DES HUILES ESSENTIELLES DE TROIS ARTEMISIA. Thèse de doctora, 2011, p25.
- [13] MESSAI LAID, ETUDE PHYTOCHIMIQUE D'UNE PLANTE MEDICINALE DE L'EST ALGERIEN (ARTEMISIA HERBA ALBA), thèse de doctorat, 2011.
- [14] Feuerstein, I. ; Müller, D. ; Hobert, K. ; Danin, A. ; Segal, R., Phytochemistry, 1986, 25, 2343-2347.
- [15] Hudaib, M. ; Aburjai, T., J. Essent. Oil. Res., 2006, 18, 301-304.

- [16] Nezhadali, A. ; Akbarpour, M. ; Zarrabi Shirvan, B., E-Journal of Chemistry, 2008, 5 (3), 557-561.
- [17] Dob, T. ; Benabdelkader, T., J. Essent. Oil. Res, 2006, 18, 685-690.
- [18] Benkiki Naima, Etude phytochimique des plantes médicinales algériennes :Ruta montana, Matricaria pubescens, et hypercium perfoliatum , P.12.
- [19] Julve, Ph., Baseflor., «Index botanique, écologique et chronologique de la flore de France», Version : 23 avril 2004.
- [20] Projet de numérisation de Flore de l'Abbé Coste par le réseau Tela Botanica-2011, p6.
- [21] COMBALOT Mylène, L'Immortelle d'Italie (Helichrysum italicum) et son huile essentielle.thèse de doctorat.2013 p 31.
- [22] Association française de Normalisation, 1986, Recueil de normes française « huiles essentielles », AFNOR, Paris AFNOR NF T 75-006.
- [23] LAWRENCE B.M., (1995), Essential oils, Allured publishing corporation, Carol Stream.
- [24] Gilles FIGUEREDO, Étude chimique et statistique de la composition d'huiles essentielles d'origans (Lamiaceae) cultivés issus de graines d'origine méditerranéenne,2007,p18.
- [25] V. A. Kurkin, Chem. Nat. Compd. 2003, 39,123.
- [26] L.S. Padua, N. Bunyaphatsara, R.H.M.J. Lemmens, Plant Resources of South-East Asia, p1999.
- [27] Nicolas Rabasso, Chimie organique : 1. Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques. P 132.
- [28] Abderrahim EL HAIB, VALORISATION DE TERPENES NATURELS ISSUS DE PLANTES MAROCAINES PAR TRANSFORMATIONS CATALYTIQUES, 2011, P8.
- [29] Z.Wang, L. Li. T. Ding, X. Zhou, L. Wang, H. Zhang, L. Liu, Y. Li, Z. Liu, H. Wang, H. Zeng, H. He, J. Chrom. A, 2006, 1102.
- [30] A. Chetouani, B. Hamouti, A. Aouniti, T. Benhadda, Prog. Org. Coat., 45, 373 (2002).
- [31] O.Radovico, Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ.Ferrara, Italy, p.330 (1990).

- [46] Znini, M., Bouklah, M., Majidi, L., Kharchouf, S., Aouniti, A., Bouyanzer, A., Hammouti, B., Costa, J., Al-Deyab, S.S., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 691 – 704.
- [47] Ating, E.I., Umoren, S.A., Udousoro, I.I., Ebenso, E.E., Udoh, A.P., *Green Chemistry Letters and Reviews*, 3(2010) 61-68.
- [48] Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O., *J Appl Electrochem*, 40 (2010) 1977–1984.
- [49] Deng, S., Li, X., *Corrosion Science*, 64 (2012) 253–262.
- [50] Abiola, O.K., Oforka, N.C., Ebenso, E.E., Nwinuka, N.M., *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 54 (2007) 219–224.
- [51] El-Etre, A.Y., *Corrosion Science*, 45 (2003) 2485–2495.