



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

**Extraction et caractérisation d'huile essentielle
de cupressus sempervirens.L**

**Application à la protection contre la corrosion
de l'acier en milieu acide**

Soutenu le /06 /2023

Réalisé par :

- *CHARIME Hadjer*
- *BOUGEURN Imane*
- *ZEMMAR Khoula*

Encadré par :

Dr A.LOUNNAS
Dr M. RAMMECHE

Année Universitaire 2022- 2023

Résumé :

Les huiles essentielles sont récemment devenues très populaires, car elles constituent une alternative idéale qui garantit une efficacité élevée à un prix moins cher et sans composés toxiques.

Cette étude a pour but de connaître les huiles essentielles, leurs propriétés, les méthodes d'extraction, ainsi que leurs domaines d'utilisation, notamment dans le domaine industriel (résoudre le problème de la corrosion des métaux).

Dans ce travail, nous avons extrait l'huile essentielle des fruits du cupressus sempervirens.L par deux techniques (hydrodistillation et macération), et identifié certaines de ses propriétés à l'aide de plusieurs expériences de laboratoire au département de génie des procédés et pétrochimie à SKIKDA. Nous nous sommes également appuyés sur la technologie de perte de masse pour garantir l'efficacité de l'extrait dans l'inhibition de la corrosion.

Les résultats ont montré que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur avec le temps (résultats positifs). Par conséquent, les fruits de Cupressus sont un bon inhibiteur dans les environnements acides.

Mots clés : les huiles essentielles, Extraction, cupressus sempervirens.L, hydrodistillation, macération, Corrosion, Inhibiteur.

Abstract:

Essential oils have recently become very popular, as they are an ideal alternative that guarantees high efficiency at a cheaper price and without toxic compounds.

This study aims to know the essential oils, their properties, the methods of extraction, as well as their fields of use, in particular in the industrial field (to solve the problem of the corrosion of metals).

In this work, we extracted the essential oil from the fruits of the cupressus sempervirens.L by two techniques (hydrodistillation and maceration), and identified some of its properties using several laboratory experiments in the department of process engineering and petrochemistry. In SKIKDA. We have also relied on mass loss technology to ensure the extract's effectiveness in inhibiting corrosion.

The results showed that the corrosion rate decreases with increasing inhibitor concentration with different times (positive results). Therefore, Cupressus fruits are a good inhibitor in acidic environments.

Keywords: essential oils, Extraction, cupressus sempervirens.L, hydrodistillation, maceration, Corrosion, Inhibitor.

ملخص :

عرفت الزيوت الأساسية مؤخرا إقبالا كبيرا، لاعتبارها بديلا مثاليا يضمن كفاءة عالية بسعر أرخص وبدون مركبات سامة.

الغرض من هذه الدراسة هو معرفة الزيوت الأساسية، خصائصها، طرق استخلاصها، وكذلك مجالات استعمالها وبالتحديد في المجال الصناعي (معالجة مشكلة تآكل المعادن باستخدام الزيت المستخلص كمثبط). في هذا العمل قمنا باستخلاص الزيت العطري من فواكه شجرة الصنوبر بطريقتين (التقطير المائي والنقع) ، والتعرف على بعض خصائصه، من خلال عدة تجارب مخبرية بقسم هندسة الطرائق والبيetroكيمياء بسكيدة . كما اعتمدنا على تقنية الفرق الكتلي للتأكد من فعالية المستخلص في تثبيط التآكل.

أظهرت النتائج أن سرعة التآكل تنخفض بزيادة تركيز المثبطات بعد فترة زمنية (نتائج إيجابية) وهذا ما يثبت فعالية زيت الصنوبر في تثبيط التآكل في الوسط الحمضي.

الكلمات المفتاحية: الزيوت العطرية، الصنوبر، الاستخلاص، التقطير المائي، النقع، التآكل، المثبط.

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier "Allah" le tout puissant, de m'avoir donnée la force, la patience et le courage pour réaliser ce travail.

*Nous commençons par exprimer nos profondes reconnaissances et nos vifs remerciements à notre encadreur madame **LOUNNAS Amel**, Professeur à l'Université 20 Août 1955 de SKIKDA. Qui nous a honoré en acceptant de diriger ce travail, pour ses encouragements, ses conseils, sa disponibilité et surtout pour sa patience dans la correction de ce mémoire. Nous vous exprimons nos respects et nos gratitude.*

*Je voudrais adresser un remerciement particulier à madame **RAMMECH Malika**, pour son aide très précieuse, Pour son expérience et conseils précieux dont nous avons pu bénéficier.*

Je remercie les membres de jury d'avoir bien voulu accepter d'évaluer ce travail, je vous en suis très reconnaissante et en espérant être à la hauteur de votre confiance.

Que tous les enseignants qui ont contribué à notre formation trouvent ici l'expression de nos estime, de nos reconnaissances et de nos gratitude. Un merci spécial est adressé à tous les camarades de notre promotion.

On remercie vivement les membres de laboratoire de génies des procédés - Université 20 Août 1955- à SKIKDA.

Dédicace

Avec l'aide et la protection D'ALLAH s'est réalisé ce travail

T'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail:

A la lumière de ma vie, la source de tendresse, ma première

Supporteur et mon amour éternelle, ma mère(**Warda**).

A mon très cher père(**Hafid**), pour ses encouragements, son soutien, et

Surtout pour son amour et son sacrifice afin que rien n'entrave le

Déroulement de mes études.

A mon petit frère **Sedik** qui n'a pas cessé de m'encourager tout au cours de

réalisation de ce travail.

A ma seule sœur **Amina**.

A ma chère amie **Imane.BK**

A mes chères collègues **Imane + Khawla** qui sont

Contribuent à la réalisation de ce modeste travail.

Tous simplement, à tous ceux que j'aime et qui

m'aiment.

Hadjer

Dédicace

Je dédie ce travail à :

A mes très chers parents **ABDELHAMID & SAMIRA**

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de faire depuis ma naissance, jusqu'à ce jour. Ce travail est le fruit des sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation.

A ma seule soeur : **FATIMA ZOHRA** dieu protégé pour moi.

A mes deux frères : **WASSIM** et **DJABER** dieu leur accorde le succès dans leur vie.

A mes grande -mère : **MAMA KHMISSA** dieu repose son âme et **MAMA FAIZA** que dieu prolonge sa vie .

A toute ma famille **BOUGUERN** et **SAKHRI** ,des remerciements spéciaux à mes oncles et tantes.

A tous mes cousines et surtout : **RYEN** , **AYA** et **Wafa** .

A mes chers amis : **AMINA** ; **ABIR** .

A mes collègues: **HADJAR** , **KHAWLA** .

À tous ceux que j'aime et à ceux qui m'ont tout donnée sans rien attendre en retour.

Imane

Dédicace

*Avant toutes choses, je remercie « Allah » le tout puissant de m'avoir donné
la volonté , la santé et le courage pour réaliser ce travail.*

Je dédie ce travail:

À mes chères parents

*Les deux être les plus chers au monde qui ont donnés sens à mon existence, et
qui m'ont soutenu nuits et jours durant tout mon parcours. Ma mère **RAZIKA** et
mon père **MOULOUE**, la source de l'amour, de la tendresse, et du bonheur,
l'endroit où je suis aujourd'hui est pour vous deux.*

À mes chères frères et sœurs

***SEIF, YASSER, MOUAD, ALA** et ma sœur **IKRAM** (Rahimha Allah) et ma
petite sœur **NESSRINE** qui m'avez toujours soutenu et encourage durant ces
années d'études.*

À ma famille et mes aimes

*À tous les membres de mes deux familles **ZEMMAR** et **MOSBAH** petit et grand,
et tous mes amis, mes collègues **IMANE** , **HADJER** qui a partagée avec moi les
moments difficiles de ce travail ,et à tous ceux que j'aime et qui m'aiment.*

Khaoula

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma montrant les composants d'une goutte d'huile essentielle.....	4
Figure I.2 : Structure chimique de l'isoprène.....	8
Figure I.3 : Structures de quelques dérivés des phénylpropanes.....	9
Figure I.4 : Schéma représente le principe d'hydrodistillation	12
Figure I.5 : Principe schématisé de l'extraction par l'entraînement à la vapeur	12
Figure I.6 : Schéma d'un montage de macération	13
Figure I.7 : Montage d'hydrodiffusion	14
Figure I.8 : L'extraction assistée par micro-ondes	15
Figure II.1 : Schéma du phénomène de corrosion.....	18
Figure II.2 : Conditions à réunir pour que la corrosion des armatures se développe	18
Figure II.3 : Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion	19
Figure II.4 : Corrosion uniforme sur une surface métallique.....	21
Figure II.5 : Corrosion localisée sur une surface métallique	21
Figure II.6 : Les moyens de protection contre la corrosion	27
Figure II.7 : Propriétés des inhibiteurs	29
Figure II.8 : Classement des inhibiteurs de corrosion	30
Figure III.1 : Cupressus sempervirens.L	35
Figure III.2 : Matière végétale.	37
Figure III.3 : Montage de méthode d'extraction (hydrodistillation).	40
Figure III.4 : Extraction liquide-liquide	41
Figure III.5 : Extraction solide-liquide.....	43
Figure III.6 : Filtration la mélange.....	43
Figure III.7 : Évaporation rotatif.....	44
Figure III.8 : L'huile essentielle de Cupressus sempervirens.L	44
Figure III.9 : Papier PH	46
Figure III.10 : Réfractomètre	46
Figure III.11 : Spectrophotomètre UV-Vis.....	48
Figure III.12 : Chambre noire à UV-Vis.	49
Figure III.13 : Echantillon de l'acier (A 283 grade C).	51
Figure III.14 : L'échantillon après le polissage.	52
Figure III.15 : Dimensions de l'acier.	52

Figure III.16 : Protocole du test de corrosion.	53
Figure IV.1 : Rendements des huiles essentielles.	54
Figure IV.2 : Spectre UV –Visible de l’huile essentielle des fruits du Cupressus.L	58
Figure IV.3 : Plaque mince des extraits des fruits du Cupressus sempervirens.L.	58
Figure IV.4 : Evolution de perte de masse par corrosion en fonction du temps	60
Figure IV.5 : Evolution de la vitesse de corrosion de l’acier en fonction du temps	61
Figure IV.6 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de concentration	62
Figure IV.7 : Variation d’efficacité inhibitrice en fonction concentration	63
Figure IV.8 : Isotherme d’adsorption d’HE	64

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les critères de la matière végétale.....	16
Tableau II.1 : Les différentes formes de corrosion	22
Tableau II.2 : Facteurs de corrosion.....	23
Tableau III.1 : Composition chimique d'HE Des cônes de Cupressus par CG-SM.....	36
Tableau III.2 : Les Propriétés physicochimiques extraits d'HE du cupressus	37
Tableau.III.3 : Les matériels et les produits utilisés	38
Tableau III.4 : Les solvants utilisés	38
Tableau III.5 : Les avantages et inconvénients de d'hydro distillation	39
Tableau III.6 : Les Avantages et les inconvénients de la macération	42
Tableau III.7 : les produits chimiques utilisés et propriétés Physicochimiques	50
Tableau.III.8 : Composition chimique de l'acier A 283 C.....	51
Tableau .IV.1 : Rendements d'HE du cyprès extrait par hydrodistillation et macération. 54	
Tableau .IV.2 : Les propriétés organoleptiques de l'huile essentielle extrait.	56
Tableau .IV.3 : Propriétés physico- chimiques de l'HE des fruits de Cupressus	56
Tableau .IV.4 : Fractionnement par CCM des extraits dans le système d'élution.....	59
Tableau .IV.5 : Valeurs de perte de masse de l'acier en milieu acide HCl	59
Tableau .IV.6 : Vitesse de corrosion et temps d'immersion de l'acier en HCl	60
Tableau .IV.7 : Vitesse de corrosion, efficacités et recouvrement sans et avec d'HE	62

Liste des symboles & abréviations

HE	Huile essentielle
AFNOR	Association Française de Normalisation
ISO	Organisation Internationale de Normalisation
NACE	National Association of Corrosion Engineers
PH	Potentiel d'hydrogène
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
CCM	La chromatographie sur couche mince
SM	La spectrométrie de masse
UV	L'ultraviolet
IR	L'infrarouge
RMN	La résonance magnétique nucléaire
°C	Degré celsius
°K	Kelvin
F	Farad
°F	Degré français
A-C	Amiante-ciment
Ecorr	Potentiel de corrosion
Epass	Potentiel de passivation
Org	Substance organique
Ads	Adsorption
C	Carbone
Fe	Fer
KOH	Hydroxyde de potassium
HCl	L'acide chlorhydrique
PMG	Phase mobile gazeuse
PS	Phase stationnaire
M	Molaire

Sommaire

Résumé

Remerciement

Dédicace

Listes des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les huiles essentielles

I.1. Définition des huiles essentielles..... 3

I.2. Marché mondial des huiles essentielles 4

I.3. Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles 5

I.3.1. Caractéristiques organoleptiques 5

I.3.1.1. L'odeur 5

I.3.1.2. La couleur 5

I.3.1.3. L'aspect 5

I.3.2. Caractéristiques physico-chimiques..... 5

I.3.2.1. Densité..... 5

I.3.2.2. Indice de réfraction 6

I.3.2.3. Indice d'acide..... 6

I.3.2.4. Potentiel d'hydrogène 6

I.3.3. Caractéristiques analytiques des huiles essentielles 6

I.3.3.1. Chromatographie en phase gazeuse 7

I.3.3.2. La chromatographie sur couche mince..... 7

I.3.3.3. La spectrométrie de la masse 7

I.3.3.4. Analyse par couplage CPG/SM 8

I.4. La composition chimique des huiles essentielles 8

I.5. Domaines d'utilisation des huiles essentielles 9

I.5.1. En pharmacie 9

I.5.2. En cosmétique..... 10

I.5.3. En Parfumerie 10

I.5.4. En industrie agroalimentaire.....	10
I.5.5. En dentisterie	10
I.5.6. En diverses industries	11
I.6. Méthodes d'extraction des huiles essentielles	11
I.6.1. Distillation	11
I.6.1.1. L'hydrodistillation	11
I.6.1.2. Entraînement à la vapeur d'eau (ou Vapo-hydrodistillation).....	12
I.6.1.3. Distillation à la vapeur direct (vapo-distillation).....	13
I.6.2. Macération.....	13
I.6.3. Autres procédés d'extraction.....	14
I.6.3.1. L'hydrodiffusion	14
I.6.3.2. Extraction assistée par micro-ondes.....	14
I.6.3.3. Extraction à l'eau surchauffée	15
I.7. Facteurs influençant l'extraction.....	16
I.7.1. Matière végétale.....	16
I.7.2. Nature et état du solide et du soluté.....	16
I.7.3. Nature, concentration et volume du solvant.....	17
I.7.4. Méthode, durée, température et pression	17
I.8. Contrôle de qualité des huiles essentielles	17

Chapitre II : L'inhibition de la corrosion avec les huiles essentielles

II.1: Généralités sur la corrosion.....	18
II.1.1. Définition de la corrosion	18
II.1.2. L'origine de la corrosion.....	19
II.1.3. Mécanisme de la corrosion.....	19
II.1.4. Les types de la corrosion.....	20
II.1.4.1. La corrosion chimique (sèche)	20
II.1.4.2. La corrosion biochimique (bactérienne)	20
II.1.4.3. La corrosion électrochimique (humide).....	20
II.1.5. Les formes de corrosion.....	20
II.1.5.1. Corrosion généralisée (uniforme)	20
II.1.5.2. Corrosion localisée	21
II.1.6. Les facteurs de la corrosion.....	23
II.1.7. Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion.....	23

II.1.7.1. Effet de la température	23
II.1.7.2. Effet de l'acidité	23
II.1.7.3. Régime hydrodynamique	23
II.1.7.4. Salinité	24
II.1.8. La corrosion des aciers au carbone	24
II.1.9. La Protection contre la corrosion	24
II.1.9.1. Prévention par une forme adaptée des pièces	25
II.1.9.2. Prévention par un choix judicieux des matériaux	25
II.1.9.3. Protection par revêtements (protection passive)	25
II.1.9.3.1. Revêtements organiques métalliques	25
II.1.9.3.2. Revêtements inorganiques non métalliques	26
II.1.9.3.3. Revêtements organiques	26
II.1.9.4. Protection par inhibiteurs	26
II.1.9.5. Protection électrochimique (protection active)	27
II.1.9.5.1. Protection cathodique	27
II.1.9.5.2. Protection anodique	27
II.2: l'inhibition contre la corrosion	28
II.2.1. Définition des inhibiteurs	28
II.2.2. Propriétés des inhibiteurs	28
II.2.3. L'utilisation des inhibiteurs	29
II.2.4. Classement des inhibiteurs	30
II.2.5. Inhibition de la corrosion en milieu acide	30
II.2.6. Inhibiteurs verts de corrosion	31
II.2.7. Application des huiles essentielles comme inhibiteurs de corrosion	31

Chapitre III: Matériels et méthodes

III .1. Présentation de plante étudiée (<i>cypressussempervirens.L</i>)	35
III .1.1. Généralités	35
III.1.2. Classification scientifique	35
III.1.3. La composition chimique d'HE du <i>Cyprès Sempervirens.L</i>	36
III.1.4. Les principaux extraits d'HE du <i>cupressus sempervirens.L</i>	36
III.2. Techniques d'extraction d'HE	37
III.2.1. Matière végétale	37
III.2.2. Les Matériels utilisés	38

III.2.3. Extraction par hydrodistillation.....	38
A. Principe.....	38
B. Les avantages et les inconvénients	39
C. Les étapes opératoires de cette méthode.....	39
III.2.4. Extraction par macération	41
A. Principe.....	41
B. Choix du solvant	41
C. Les avantages et les inconvénients	42
D. Les étapes et les modes opératoires de cette méthode.....	42
III.2.5. Conservation des huiles essentielles.....	45
III.2.6. Les paramètres de qualité des huiles essentielles.....	45
III.2.6.1. Caractérisation organoleptiques	45
III.2.6.2. Caractérisation physique-chimique	45
1. La densité relative d^{20}	45
2. Mesure de pH	46
3. L'indice de réfraction.....	46
4. L'indice d'acide	47
III.2.6.3. Caractérisation analytiques	47
1. Analyse par spectroscopie UV-VIS	47
2. La chromatographie sur couche mince.....	48
III.3. Etude l'effet d'inhibition de corrosion avec l'HE du cyprès.....	49
III.3.1. Méthode de perte de masse (perte de poids).....	49
III.3.1.1. Les Avantages de cette méthode	50
III.3.1.2. Inconvénients de cette méthode	50
III.3.2. Conditions expérimentales	50
III.3.2.1. Produits chimiques utilisés	50
III.3.2.2. Matériaux	51
1. Echantillon	51
2. Préparation des échantillons	51
3. Milieu corrosif utilisé.....	52
III.3.5. Manipulation de la technique de la masse perdue	52
1. Manipulation	52
2. Mode Opérateur	52
III.3.6. Calcul du taux d'érosion par la méthode de perte de poids.....	53

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 : Extraction et caractérisation d'HE du <i>cupressus sempervirens.L</i>	54
IV.1.1.Rendement.....	54
IV.1. 2. Caractéristiques organoleptiques d'HE du cupressus sempervirens.L.....	56
IV.1.3. Caractéristiques physicochimiques d'HE du <i>Cupressus sempervirens.L</i>	56
IV.1.3.1. La densité relative d^{20}	57
IV.1.3.2. La mesure de PH.....	57
IV.1.3.3. L'indice de réfraction.....	57
IV.1.3.4. L'indice d'acide	57
IV.1. 4. Caractéristiques Analytiques d'HE du cupressus sempervirens.L	57
IV.1 4.1. Analyse par spectroscopie UV-VIS	57
IV.1 4.2. Chromatographie des huiles essentielles sur CCM.....	58
IV.1. Etude de l'effet inhibiteur de corrosion de l'HE de <i>Cyprès</i>	59
IV.2.1. L'effet du temps d'immersion	59
IV.2. 2. Etude de la corrosion en présence d'inhibiteur	61
IV.2. 3. Isotherme de Langmuir	63
Conclusion générale	65
Les références bibliographiques.....	66

Introduction générale

Introduction générale

L'acier est le matériau le plus courant pour la construction d'infrastructures et d'industries dans le monde entier. Et principalement pour l'industrie pétrochimique, en raison de son faible coût relativement à sa fabrication, sa mise en forme et sa transformation, les propriétés mécaniques qui le distinguent, et l'abondance de ses matières premières [1]. Malheureusement, ce matériau, placé dans des environnements variés, est affecté par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée.

La corrosion peut être définie comme l'endommagement des métaux dus à une attaque chimique ou à une réaction avec leur environnement. C'est un problème permanent et continu, et souvent difficile à éliminer complètement. La plupart des secteurs économiques sont touchés par la rouille et cela peut même coûter des milliards de dollars chaque année [2].

Divers méthodes, largement utilisées pour prévenir et contrôler la corrosion, dépendent du matériau spécifique à protéger et l'environnement. Les méthodes les plus utilisées comprennent les revêtements organiques et métalliques, la protection cathodique et les inhibiteurs de corrosion. Ces derniers sont des composés ajoutés en petites quantités à des solutions acides pour réduire au minimum le taux de corrosion. Ces produits chimiques sont appelés inhibiteurs de corrosion [3].

La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Les huiles et les extraits des 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.

A cet effet, nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'extraction de l'huile essentielle de *Cupressus sempervirens.L* et à l'application de cette huile comme inhibiteur, pour protéger l'acier au carbone A 283 C contre la corrosion dans une solution acide (1M de HCl).

Ce travail a été divisé en deux parties : une partie théoriques et une partie pratique.

La partie théorique contient deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les huiles essentielles ;
- Le deuxième chapitre contient deux parties : la première est consacrée à une généralité sur la corrosion et la seconde partie, l'inhibition contre la corrosion.

La deuxième partie est le côté pratique et contient deux chapitres :

Introduction générale

- Le troisième chapitre : regroupe le protocole expérimental détaillé ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour réaliser cette étude ;
- Le dernier chapitre : est consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus dans notre étude et leurs discussions.

*Chapitre I : Synthèse bibliographique
sur les huiles essentielles*

I.1. Définition des huiles essentielles

Chaque fois que, après avoir écrasé un pétale de fleur, une feuille, une branchette, ou une quelconque partie d'une plante, un parfum se dégage, cela signifie qu'une huile essentielle s'est libérée.

Les huiles essentielles, appelées aussi essences, sont des mélanges de substances aromatiques produites par de nombreuses plantes et présentes sous forme de minuscules gouttelettes dans les feuilles, la peau des fruits, la résine, les branches, les bois. Elles sont présentes en petites quantités par rapport à la masse du végétal: elles sont odorantes et très volatiles, c'est-à-dire qu'elles s'évaporent rapidement dans l'air.

Il est important de distinguer entre les huiles essentielles, les huiles fixes (huile d'olive...) et les graisses contenues dans les végétaux. En effet [4]:

- Seules les huiles essentielles sont volatiles, ce qui les différencie des huiles fixes et des graisses ;
- Elles se distinguent des huiles fixes par leurs compositions chimiques et leurs caractéristiques physiques ;
- Elles sont fréquemment associées à d'autres substances comme les gommes et les résines.

D'ailleurs elles tendent elles-mêmes à se résinifier par exposition à l'air.

Une huile essentielle selon la pharmacopée est un produit de composition complexe renfermant des principes volatils contenus dans les végétaux [5]. Elle précise que la matière première peut être fraîche, flétrie, sèche, entière, contuses ou pulvérisée. Elle décrit sommairement les procédés d'obtention, précise que les huiles essentielles peuvent subir un traitement ultérieur approprié, destiné à éliminer partiellement ou totalement des constituants [6].

Selon les méthodes d'acquisition, l'huile essentielle est un extrait qui a été altéré. Elle répond aux exigences de l'AFNOR 75-006 (Association Française de Normalisation) en tant que "produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à base d'écorces d'agrumes, soit par distillation sèche". Ensuite, par des méthodes physiques, la phase aqueuse et l'huile sont séparées [7].

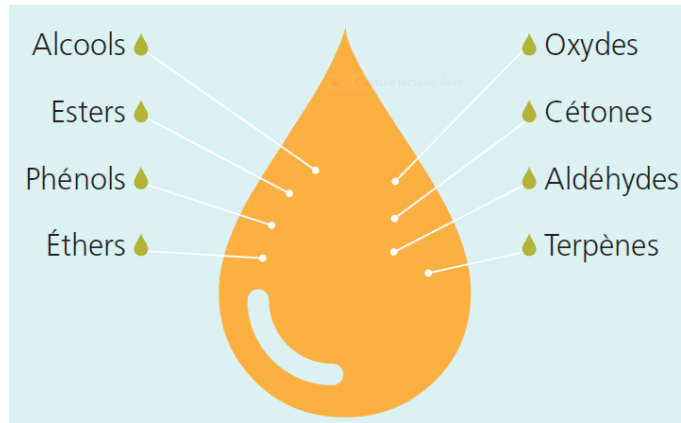


Figure I.1: Schéma montrant les composants d'une goutte d'huile essentielle [8].

I.2. Marché mondial des huiles essentielles

Le marché mondial des huiles essentielles connaît depuis peu une croissance soutenue. Environ 300 des 3000 variétés d'huiles essentielles connues présentent un intérêt commercial [9].

Les qualités de production des huiles essentielles varient considérablement à travers le monde. Certaines huiles essentielles produisent plus de 35 000 tonnes d'huile par an, tandis que d'autres ne peuvent produire que quelques kilogrammes [10].

Actuellement, elle génère plusieurs milliards de dollars par an, le prix d'une huile essentielle allant de 1,80 \$ le kilogramme pour l'orange à 120 000 \$ le kilogramme pour l'iris. Environ 10% des 300 000 espèces végétales estimées contiennent des huiles essentielles. Chaque continent et chaque région possède sa propre flore unique, ce qui conduit à une production distinctive d'huiles essentielles. A l'inverse, bien que toutes les nations de la planète contribuent à la production d'huile essentielle, cinq nations contrôlent largement ce marché [11].

Les trois huiles essentielles qui dominent le marché en termes de volume de production sont l'orange (51 000 t), le menthol poivré (32 000 t) et l'agrume (9 200 t). Avec une production annuelle de 1 100 t, l'huile essentielle de lavandin grosso, majoritairement produite en France, est produite à la 12^{ème} place [11].

La quantité et la variété des applications de ces extraits peuvent être utilisées pour expliquer le développement et l'importance du marché des huiles essentielles. Ils nécessitent également de développer des méthodes de contrôle analytique garantissant leurs caractéristiques [11].

I.3. Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles

Malgré leurs différences de composition, les huiles essentielles partagent un certain nombre de caractéristiques physiques et chimiques, qui peuvent se résumer comme suit :

- Vérifier ses caractéristiques organoleptiques (Aspect, couleur, odeur) ;
- Déterminer ses indices physico-chimiques (densité, indice de réfraction, et indice d'acide) ;
- Obtenir son profil chromatographique et une quantification relative des différents constituants.

I.3.1. Les Caractéristiques organoleptiques

Chaque extrait est caractérisé par ces propriétés organoleptiques telles que l'odeur, L'aspect et la couleur.

I.3.1.1. L'odeur

La capacité des parfumeurs à catégoriser et caractériser les composants chimiques leur permet de doser des produits naturels avec jusqu'à dix millièmes de gramme de produit chimique par litre d'air. L'odeur est un sens chimique très sensible.

I.3.1.2. La couleur

Les composants d'une huile essentielle déterminent sa couleur. Certains solvants ont une capacité d'extraire une quantité importante de pigment, ce qui intensifie la couleur de l'huile donnée.

I.3.1.3. L'aspect

L'aspect d'un extrait dépend des ingrédients qui le composent, qui peuvent être sous forme solide, liquide ou même solide-liquide.

I.3.2. Les caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques organoleptiques (aspect, couleur et odeur) étaient auparavant les seuls indicateurs pour évaluer la qualité d'une huile essentielle, mais comme ces propriétés ne fournissent que des informations très générales sur ces essences, il est nécessaire de recourir à d'autres caractérisations plus précises. Des normes reconnues et basées sur des indices physico-chimiques définissent la qualité et la valeur d'une huile essentielle.

I.3.2.1. La Densité relative d^{20}

La densité est une propriété physique qui décrit la masse d'un matériau par unité de volume. La relation entre le poids d'un volume particulier d'un corps et le poids du même volume d'un corps standard (l'eau) est appelée densité ou masse volumique.

I.3.2.2. Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'une huile essentielle est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile essentielle maintenue à une température constante.

L'indice de réfraction n'a pas d'unité car c'est le rapport de deux vitesses. Plus la lumière n'est ralentie, plus la matière a un indice de réfraction élevé. L'indice de réfraction des huiles essentielles est généralement élevé. Il est supérieur à ceux de l'eau à 20°C = 1.3356, et de l'huile d'olive à 20°C = 1.4684. Ceci montre leur richesse en composants qui dévient la lumière polarisée.

I.3.2.3. Indice d'acide

C'est le nombre de milligrammes de KOH nécessaire pour la neutralisation des acides libres contenus dans 1g d'huile essentielle. La teneur en acides libres des corps gras augmente avec le temps, l'indice d'acide permet donc de juger de leur état de détérioration.

I.3.2.4. Potentiel d'hydrogène

Le pH mesure l'activité chimique des ions hydrogènes H^+ (appelés aussi protons) en solution, le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. C'est un coefficient qui permet de déterminer si une solution est acide, basique ou neutre.

I.3.3. Caractéristiques Analytiques des huiles essentielles

Les qualités des huiles essentielles doivent correspondre à des critères bien définis. Ces critères sont définis dans des normes internationales élaborées par l'ISO (Organisation Internationale de Normalisation) ou dans des normes françaises élaborées par l'AFNOR (Association Française de Normalisation). De plus, ces normes contrôlent les caractéristiques physiques et chimiques des huiles essentielles, notamment leur couleur, leur odeur, leur indice de réfraction, leur solubilité et leur teneur en acide et en ester.

L'analyse quantitative et qualitative des huiles essentielles utilise une variété de techniques et de méthodes. Nous abordons spécifiquement les méthodes micro-analytiques, qui permettent l'identification et le dosage de produits même à l'état de traces.

Ces méthodes consistent en l'utilisation des techniques de séparation et d'analyse des structures chimiques.

- Chromatographie en phase gazeuse ;
- La chromatographie sur couche mince ;
- La spectrométrie de masse ;
- Analyse par couplage CPG/SM.

I.3.3.1. Chromatographie en phase gazeuse

Cette technique chromatographique permet d'analyser différents types d'échantillons (solides, liquides ou gazeux), la seule condition étant que les molécules cibles puissent être placées en phase gazeuse. Les échantillons liquides sont convertis sous forme gazeuse par chauffage au niveau de l'injecteur. Il est alors soutenu par un gaz vecteur inerte, qui entraîne l'échantillon gazeux et lui permet de s'infiltrer dans la colonne, elle-même enfermée dans une étuve. A température programmable La colonne peut être de deux types : garnie ou capillaire.

Pour les huiles essentielles, les colonnes capillaires semblent plus adaptées (AFNOR et article). Ces colonnes capillaires sont en métal, en verre ou plus communément en silice fondue. Sur la paroi interne de cette colonne, il y a une phase stationnaire, ils atteignent la fin de la colonne après un certain temps, et selon la substance, ils sont détectés et enregistrés. La CPG permet donc de séparer un mélange gazeux complexe par une succession continue d'équilibre entre PMG et PS.

I.3.3.2. La chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince, ou sur plaque (CCM) est une technique de séparation, intéressante par sa simplicité et sa modularité, elle est effectuée pour l'analyse d'un mélange qui est fixé sur un support appelé phase stationnaire (un gel de silice déposé en couche mince sur une plaque d'aluminium ou de plastique). Il est entraîné par un solvant ou un mélange de solvants approprié (phase mobile ou éluant) qui remonte par capillarité le long de la plaque entraînant les constituants de l'échantillon à des vitesses différentes. Le traitement de la plaque après séchage par un révélateur permet de mettre en évidence les composés séparés qui formeront de petites taches visibles (à la lumière naturelle ou aux ultraviolets). L'intérêt de la chromatographie sur couche mince réside dans le très grand nombre de révélateurs pouvant lui être appliqués, permettant de mettre en évidence un très grand nombre de produits dans les échantillons [12].

I.3.3.3. La spectrométrie de masse

Le champ d'application de la spectrométrie de masse est très large [13]. C'est une technique d'analyse qualitative et quantitative.

La spectrométrie de masse, également connue sous le nom de MS, est une technique d'analyse physique qui permet la détection et l'identification de molécules cibles en fonction de leur masse ainsi que la caractérisation de leur composition chimique. Son idée de base est la séparation des molécules chargées (ions) en phases en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Le spectromètre de masse est fréquemment couplé à un système de

chromatographie en phase gazeuse, et cette combinaison d'une méthode de séparation et d'une méthode d'identification permet l'étude de mélanges complexes à l'état de traces (quelques nano grammes de mélange) [14].

I.3.3.4. Analyse par couplage CPG/SM

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à la spectrométrie de masse (SM) est une méthode d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse afin d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substance [15]. La méthode est basée sur la séparation des constituants à l'aide de la CPG et leur identification par le biais de la SM. La combinaison de ces deux techniques d'analyses CPG/SM permet de séparer les composants de l'échantillon et d'identifier chaque composant, donc de faire une analyse complète aussi bien qualitative que quantitative du produit à analyser. Il s'agit de la technique la plus utilisée pour l'analyse des huiles essentielle en raison.

I.4. La composition chimique des huiles essentielles

Les huiles essentielles ne sont pas de simples composés ni même de simples mélanges de divers composés distincts. Bien que la majorité d'entre eux contiennent entre 20 et 60 composants, ils peuvent en contenir jusqu'à environ 100 [16]. Un HE contient un ou deux composants primaires qui joueront un rôle clé dans l'un ou les deux de ses types chimiques. D'une part, il y a les composés terpéniques (hydrocarbures) : c'est le groupe le plus diversifié de métabolites secondaires, dérivant de la structure isoprène, qui a cinq atomes de carbone dans sa structure (C₅H₈). Les terpénoïdes sont divisés en monoterpénoïdes (C₁₀), sesquiterpénoïdes (C₁₅) et diterpénoïdes (C₂₀) en fonction du nombre de répétitions de cette unité. La majorité des monoterpènes et des sesquiterpènes entrent dans la constitution de la majorité des acides gras essentiels [16].

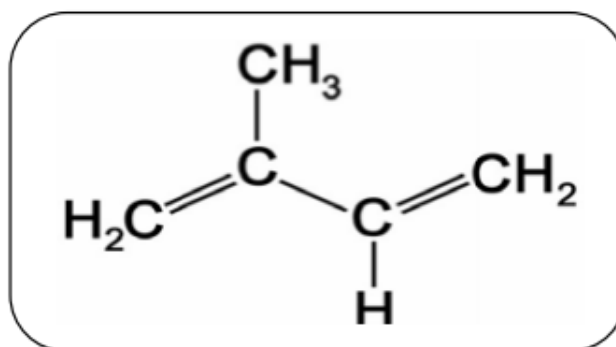


Figure I.2: Structure chimique de l'isoprène [17].

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les huiles essentielles

L'autre groupe est constitué de composés aux propriétés aromatiques dérivés du phénylpropane. Bien que moins courants que les terpénoïdes, ces composés confèrent aux huiles essentielles saveur et odeur. Ils sont constitués d'une chaîne carbonatée reliée à un noyau aromatique à six carbones [18]. Il s'agit typiquement d'allyl- et de propénylphénols, et occasionnellement d'aldéhydes.

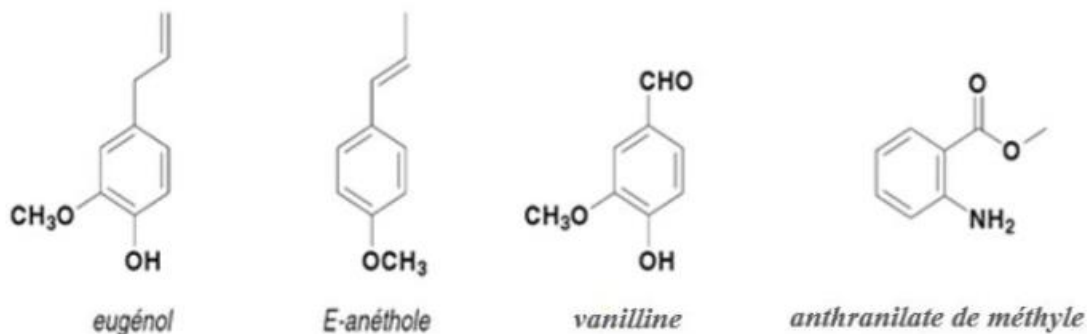


Figure I.3: Structures de quelques dérivés des phénylpropanes [16].

De plus, certains produits liés à la dégradation qui contiennent des constituants non volatils peuvent être recyclés par les huiles essentielles [19]. Cela concerne les sous-produits de la dégradation des acides gras, des terpènes et des huiles essentielles. Ces molécules comprennent des acides (C3 à C10), des éthanols, des aldéhydes (octane, décane...), des esters, des lactones, des produits azotés ou acides, et divers composés aliphatiques, typiquement de faible poids moléculaire [16].

I.5. Domaines d'utilisation des huiles essentielles

I.5.1. En pharmacie

L'objectif de la Pharmacopée Européenne est de contribuer à la sauvegarde de la santé publique en élaborant un tarif commun à tous les professionnels de santé et, en premier lieu, en contrôlant la qualité des médicaments et en s'assurant de leur efficacité pharmacologique. La Pharmacopée Européenne répertorie neuf huiles essentielles : anis, eucalyptus, clous de girofle, fleur d'oranger ambrette, lavande, menthol et thym. Les effets suivants des huiles essentielles sont :

Un pouvoir antiseptique : Contre des bactéries variées ainsi que des champignons et levures;

Des propriétés spasmolytiques et sédatives : Certaines drogues à huiles essentielles (menthe, verveine) sont réputées efficaces pour diminuer les spasmes gastro-intestinaux ;

Des propriétés irritantes : De nombreuses crèmes, pommades à base d'huiles essentielles, sont destinées à soulager entorses, courbatures ou claquages musculaires. En effet, par voie externe, certaines huiles essentielles (ex: oléorésine dans la térébenthine) augmentent la microcirculation [20].

I.5.2. En cosmétique

En raison de leurs propriétés organiques, en particulier leur parfum agréable et durable, les HES ont trouvé une large utilisation dans l'industrie cosmétique. L'ensemble des molécules volatiles produites par les plantes aromatiques est responsable de cette propriété aromatique [22]. L'utilisation des HE dans les produits cosmétiques et d'hygiène est perceptible dans les préparations dermo-pharmacologiques "calmantes" ou "relaxantes" ainsi que dans les rouges à lèvres, le rasage crèmes et bains de bouche. Les huiles essentielles de lavande, de cannelle et de cédrat sont particulièrement présentes dans ces produits [8]. L'utilisation des HE dans les produits cosmétiques, tels que les crèmes et les gels, n'est pas seulement à des fins d'aromatisation, mais également pour la conservation des produits [22].

I.5.3. En Parfumerie

En raison de leurs propriétés antimicrobiennes, qui permettent d'augmenter le temps de conservation des produits, les huiles essentielles sont utilisées comme agents conservateurs dans l'industrie des parfums. Cependant, ils sont surtout utilisés pour leurs qualités odorantes, comme dans la création de parfums et de produits ménagers ou de soins personnels [8].

I.5.4. En industrie agroalimentaire

L'industrie alimentaire travaille constamment pour améliorer à la fois la qualité organoleptique et la sécurité à long terme des produits que les consommateurs consomment [21]. En raison de leur activité antimicrobienne contre des agents pathogènes tels que *Listeria monocytogenes*, *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli* O157:H7, *Shigella dysenteriae*, *Bacillus cereus*, et *Staphylococcus aureus*, les HE sont actuellement valorisées dans les industries agro-alimentaires. D'autre part, les HE sont également utilisés dans l'industrie alimentaire comme exhausteurs de goût [22].

I.5.5. En dentisterie

Les HES ont été largement utilisées dans les bains de bouche destinés à l'hygiène bucco-dentaire en raison de leurs propriétés aromatisantes et antiseptiques. Depuis longtemps, notamment aux États-Unis, les préparations à base de thymol, d'eucalyptol et de menthol sont parmi les plus populaires. Mais ce n'est qu'en 1987 que l'American Dental Association (ADA) a approuvé les bains de bouche à base d'HE, citant leur innocuité et leur efficacité

antimicrobienne. L'un des bains de bouche les plus connus au monde est la Listerine, un mélange de thymol HE, d'eucalyptol et d'autres ingrédients qui est utilisé pour nettoyer les dents et la cavité buccale [22].

I.5.6. En diverses industries

Ce sont principalement les industries chimiques qui utilisent les isolats (isolats purs d'huiles essentielles) comme matières premières pour la synthèse d'ingrédients pharmaceutiques actifs, de vitamines et d'odorants. L'utilisation du D-limonène et du linalol dans les pulvérisations de pesticides et les shampooings pour chiens et chats est également mentionnée. L'huile de Melaleuca est incorporée dans des produits nettoyants et utilisée comme ingrédient dans des préparations thérapeutiques. Traitement des allergies, piqûres d'insectes, éruptions cutanées et irritations. Elle est incorporée dans les désodorisants externes et les déparasitants. Elle a prouvé ses qualités antibactériennes et antifongiques. Elle est également incorporée dans les produits d'hygiène bucco-dentaire et les vaporisateurs pour inhalation [23].

I.6. Méthodes d'extraction des huiles essentielles

I.6.1. Distillation

La distillation convient aux huiles ayant une forte composante volatile et elle se fonde sur la caractéristique que possèdent ces composantes qui peuvent être facilement transportées par des particules de vapeur d'eau en mouvement [4].

La plupart des huiles essentielles sont obtenues par distillation. A l'exception des huiles essentielles d'agrumes (citron, orange, etc.) et de l'huile de cade [24].

Une quantité suffisante de vapeur permet d'isoler les essences végétales car elle pénètre dans les tissus végétaux et vaporise tous les composés volatils. Il existe trois grands types de distillation :

I.6.1.1. L'hydro distillation

Le processus d'hydro distillation consiste à immerger directement la matière végétale à traiter (soit entière, soit décomposée par turbo distillation) dans un alambic rempli d'eau distillée qui est ensuite portée à ébullition. Les vapeurs hydrogènes se condensent sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare en fonction de la densité [25].

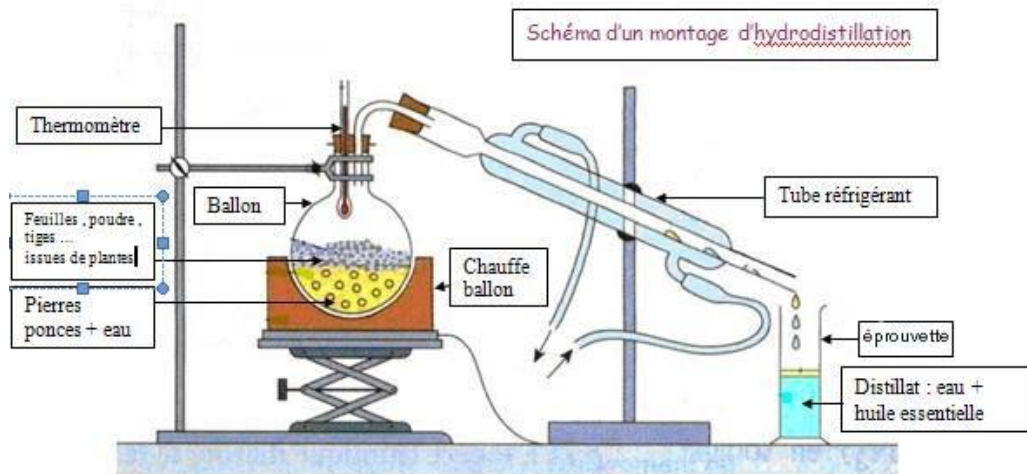


Figure I.4: Schéma représente le principe de l'hydro distillation [26].

I.6.1.2. Entraînement à la vapeur d'eau (ou Vapo-hydro distillation)

Dans ce cas, le matériel végétal est soutenu par une grille ou plaque perforée qui a été positionnée à une distance appropriée de la base de l'alambic. Sa partie inférieure est remplie d'eau. Tout contact entre l'eau et la plante doit pouvoir être évité à ce niveau [27].

En se déplaçant vers le haut, les particules de vapeur d'eau font éclater les cellules qui contiennent l'essence et entraînent avec elles des molécules odorantes. Ensuite, lorsque la température baisse, la vapeur traverse un récipient de refroidissement, provoquant la séparation et la condensation des molécules de lubrifiant de la vapeur dans l'eau. En raison de leurs différences de poids spécifiques, l'huile et l'eau se séparent l'une de l'autre : l'huile flottera sur l'eau car elle est plus légère.

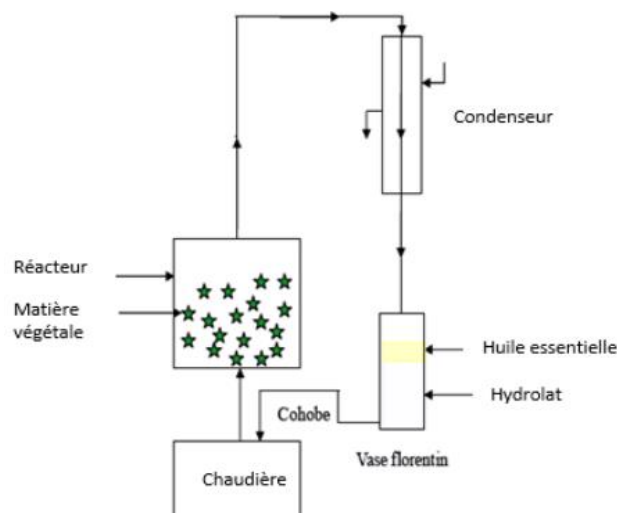


Figure I.5: Principe schématisé de l'extraction par l'entraînement à la vapeur [28].

I.6.1.3. Distillation à la vapeur direct (vapo-distillation)

Cette méthode ressemble à celle décrite précédemment, sauf que cette fois il n'y a pas d'eau au fond de l'alambic. La vapeur saturée ou surchauffée à pression généralement supérieure à la pression atmosphérique est introduite au fond de l'alambic par un système de conduite et traverse la masse végétale de bas en haut. La vapeur provient d'une chaudière indépendante.

Les huiles essentielles obtenues par distillation ne représentent jamais exactement l'arôme et le parfum existants naturellement dans la plante.

Quelques problèmes liés à la distillation peuvent être résolus par l'extraction, deuxième méthode d'obtention d'extraits aromatiques [27].

I.6.2. Macération

Afin d'extraire les composants solubles d'un solide en suspension dans un liquide froid ou de permettre au solide d'absorber le liquide afin d'obtenir une saveur ou un parfum, de conserver le solide ou de le décomposer, le processus est connu sous le nom de macération [29]. La macération peut se faire dans une solution alcoolique (macération alcoolique), de l'eau ou de l'huile.

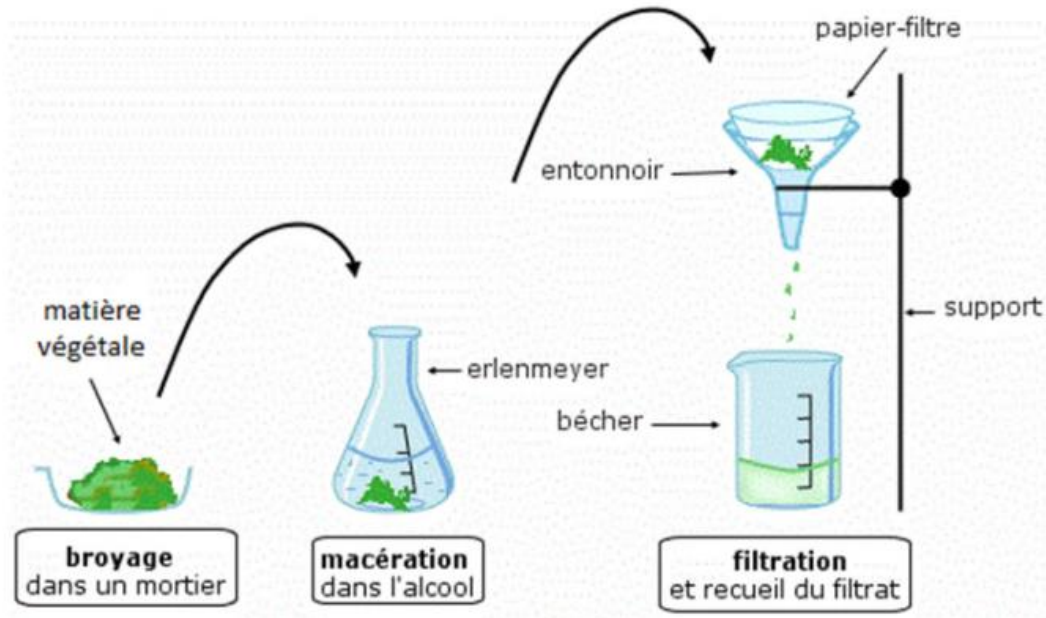


Figure I.6: Schéma d'un montage de macération [30].

I.6.3. Autres procédés d'extraction

I.6.3.1. L'hydro diffusion

L'idée de base derrière cette nouvelle technique est de pulser de la vapeur d'eau à basse pression sur la masse de végétation, de haut en bas, à travers la végétation qui est placée sur une grille à l'intérieur d'un parallélépipède métallique, ce qui permet une meilleure répartition de la charge.

L'huile essentielle s'écoule dans un collecteur permettant un équilibre de La composition des résultats est qualitativement sensiblement différente de celle des résultats des méthodes conventionnelles. Le procédé permet un gain de temps et d'énergie.

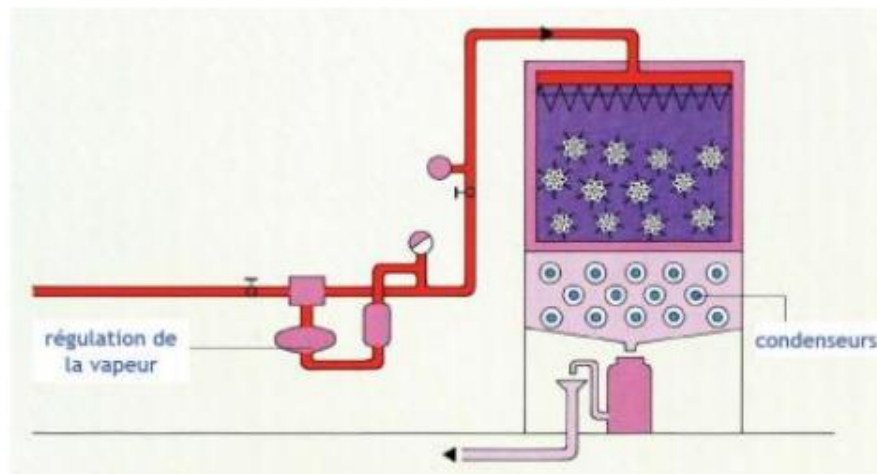


Figure I.7: Montage d'hydro diffusion [10].

I.6.3.2. Extraction assistée par micro-ondes

Depuis quelques années, nous suivons l'évolution des nouvelles technologies. C'est notamment le cas de l'hydro distillation par micro-ondes sous vide. La plante est chauffée sélectivement à l'aide d'un rayonnement micro-onde dans une cuve dont la pression est progressivement réduite. L'huile essentielle est introduite dans le mélange isotrope formé avec la propre vapeur d'eau de la plante traitée (sans ajout d'eau pour les produits traités à froid). Très rapide et économe en énergie, le procédé permet d'obtenir un produit souvent de calibre supérieur au produit d'hydro distillation classique (temps de travail divisé par 5 à 10 et température plus faible) [31].

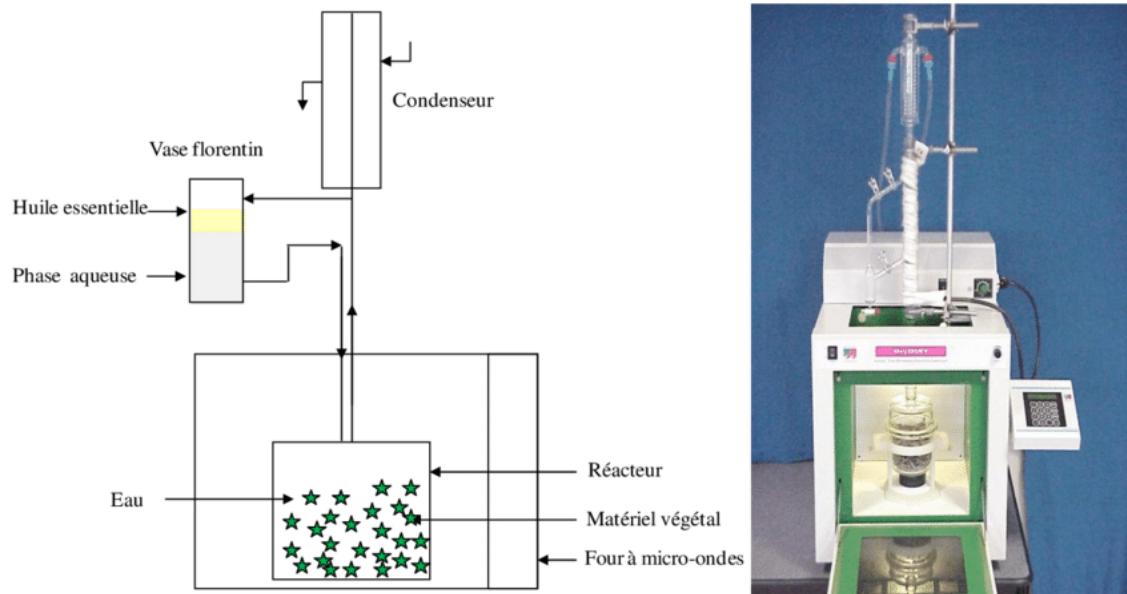


Figure I.8: L'extraction assistée par micro-ondes [28].

I.6.3.3. Extraction à l'eau surchauffée

Cette méthode d'extraction utilise de l'eau chauffée sous pression dont la température est comprise entre 125 et 1750°C. Il utilise de l'eau désoxygénée qui traverse une cellule contenant le matériel végétal. Cette cellule est maintenue dans une étuve à une température et une pression constantes d'environ 20 bars. Ce processus, lorsqu'il est combiné avec la romarine, produit des quantités plus élevées de composés oxygénés que la vaporisation [29].

I.7. Facteurs influençant l'extraction

I.7.1. Matière végétale

Le tableau ci-dessous représente comment la matière végétale influe sur l'extraction [32].

Tableau. I.1: Les critères de la matière végétale.

Critères	Définition
Choix des plantes	Seules les plantes saines de l'espèce recherchée doivent être récoltées.
Mode de cueillette	On peut cueillir les fleurs, feuilles, bourgeons et petites baies en les arrachant simplement de la plante à la main, puis on récolte les tiges, les racines et écorces de préférence avec un petit couteau ou un sécateur. Cette méthode est plus écologique et permet d'obtenir des huiles essentielles de meilleure qualité.
Provenance (région d'origine)	Le sol dans lequel pousse la plante et le climat qui règne dans une région donnée déterminent et différencient en grande partie la qualité de l'essence que produit cette région par rapport à l'essence de la même plante provenant d'une autre région.
Stade végétatif	La récolte doit avoir lieu pendant le stade végétatif, quand la plante est plus riche en essence. Ce moment varie d'une plante à une autre.
Période de la journée	La qualité de l'essence d'une plante varie en fonction de l'heure de la journée à laquelle elle est récoltée. La concentration d'huiles essentielles est la plus élevée dans les plantes pendant l'automne lorsque l'eau de rose s'évapore car les gouttelettes d'eau de rose empêchent toujours l'évaporation des huiles. Au lieu de cela, on peut récolter vers la fin de l'après-midi ou le début de la soirée, lorsque les plantes libèrent le moins de parfum.
Partie de la plante distillée	Les diverses parties d'une même plante (fleur, feuille, tige, écorce, racine, etc.) peuvent produire des essences différentes.

I.7.2. Nature et état du solide et du soluté

La nature et l'état physique du soluté ont une importance primordiale et déterminent le mécanisme de transfert de matière. Le soluté contenu dans ces corps est soit un solide, soit un liquide, stable ou non à la chaleur ou à l'atmosphère. Il est réparti uniformément en des teneurs variables dans le solide. Si le soluté est dispersé uniformément dans le solide, les

parties superficielles sont dissoutes en laissant derrière elles un solide poreux. Le solvant doit ensuite pénétrer cette couche extérieure avant d'atteindre le soluté situé en profondeur. Le chemin du solvant est rendu de plus en plus difficile, traduisant ainsi une diminution de la vitesse superficielle. Lorsque la teneur en soluté est importante dans le solide, la structure poreuse peut être détruite par broyage. La dissolution ultérieure du soluté devient plus facile [33].

I.7.3. Nature, concentration et volume du solvant

Le choix du ou des solvants est très important. Il doit être d'une grande pureté et avoir un faible point d'ébullition pour pouvoir être éliminé facilement en limitant la perte de composés volatils. Il ne doit pas interférer avec la méthode d'analyse utilisée. Il doit pouvoir extraire les composés polaires et apolaires ou bien être sélectif. Le choix est fonction de la matrice et des composés à étudier. Il faut tenir compte de la polarité des composés, de leurs températures d'ébullition et de la miscibilité avec les autres solvants [34].

I.7.4. Méthode, durée, température et pression

La réduction de la pression de marche provoque un abaissement des températures d'ébullition et de condensation. Inversement, toute augmentation de pression entraîne une élévation de ces températures, ce qui permet l'accroissement de la solubilité et de la diffusivité du soluté et la diminution de la viscosité. Elle doit être limitée pour éviter les risques d'extraction des composés nuisibles et la dégradation thermique du soluté [33]. La durée de l'extraction (longue ou prolongée) permet de recueillir l'ensemble des fractions «de tête» et «de queue» dans le cas de la distillation. Elle dépend du procédé d'extraction utilisé et de l'objectif de l'extraction.

I.8. Contrôle de qualité des huiles essentielles

Selon plusieurs études, la composition chimique des HE est vérifiée à l'aide de divers tests, dont la miscibilité des HEs avec l'éthanol et quelques mesures physiques, notamment leur indice de réfraction, leur pouvoir rotatoire et leur densité relative. Deux autres facteurs cruciaux sont la couleur et l'odeur. La meilleure méthode d'identification d'une huile essentielle reste la chromatographie de profil en phase gazeuse (CPG ou GC), qui est la meilleure pour l'analyse quantitative. Pour l'analyse qualitative, utiliser la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). La technique RMN (résonance magnétique nucléaire) peut également être utilisée pour réaliser cette analyse [26].

*Chapitre II : inhibition contre la
corrosion avec les huiles
essentiels*

II.1. Généralités sur la corrosion

II.1.1. Définition

Le phénomène de corrosion est un phénomène naturel causé par l'action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et alliages, qui tend à les ramener à leur état d'origine sous forme d'oxydes ferreux (FeO), d'acide sulfurique (FeS), de carbonates (FeCO₃) ou d'autres métaux des sels (FeCl₃) plus stables dans le milieu ambiant.

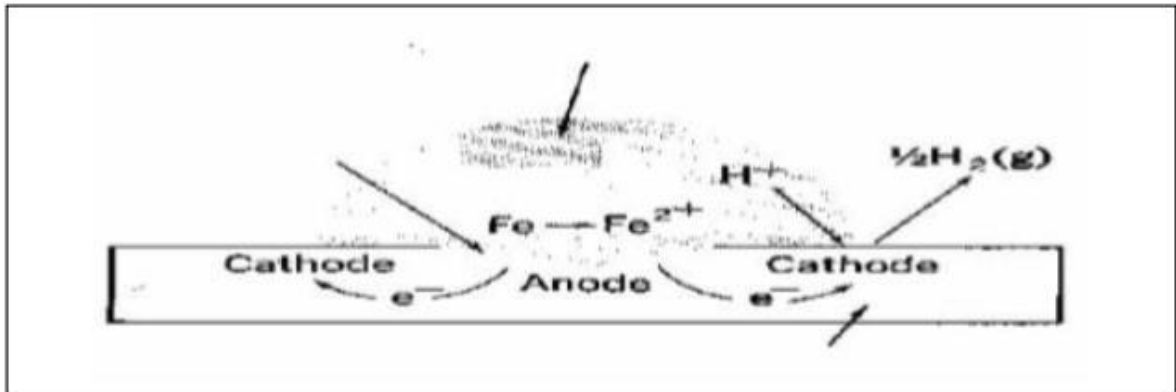


Figure II.1: Schéma du phénomène de corrosion [35].

La corrosion est la détérioration d'une substance ou de ses propriétés à la suite d'une réaction avec son environnement. La "substance" qui se détériore dans l'industrie de l'eau peut être un tube métallique ou une structure fixatrice, le ciment d'un revêtement de tube, ou un tube en amiante-ciment (A-C). L'environnement préoccupant pour la corrosion interne est l'eau [36].

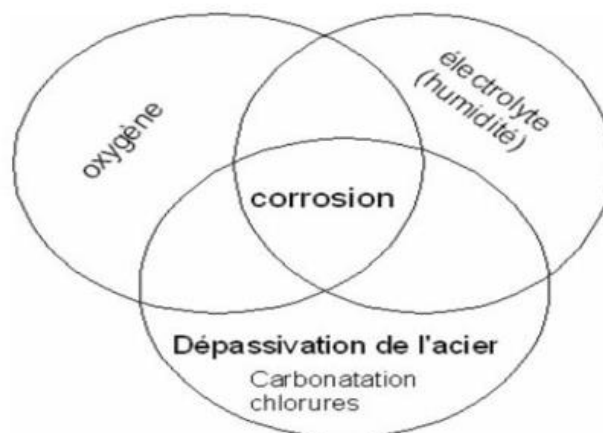


Figure II.2: Conditions à réunir pour que la corrosion des armatures se développe [37].

Selon la norme ISO 8044, la corrosion des métaux est une interaction physico-chimique entre le métal et son environnement qui entraîne des modifications des propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal, de son environnement ou du système technique composé des deux facteurs [38].



Figure II.3: Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

II.1.2. L'origine de la corrosion

Les causes nombreuses et variées de la corrosion sont le résultat d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici les différents facteurs qui favorisent la corrosion d'un matériau : Composition chimique et microstructure de métal, Composition chimique du milieu Paramètres physiques (température, rayonnement, etc.) Sollicitations mécaniques (chocs, contraintes, frottement, etc.) [39]. On peut donc dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau étudié dans l'environnement.

II.1.3. Mécanisme de la corrosion

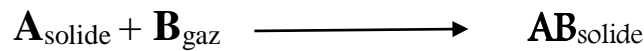
L'étude de la thermodynamique et de l'électrochimie est essentielle pour comprendre et maîtriser la corrosion. Les facteurs liés au travail des métaux ont souvent une influence significative sur la résistance à la corrosion. Les domaines de la chimie physique et tous ses sous-domaines sont les plus utiles pour étudier les mécanismes des réactions de corrosion, les états de surface des métaux et d'autres propriétés fondamentales. Comme indiqué précédemment, la corrosion peut être divisée en trois groupes en fonction des mécanismes de leurs réactions, et ces groupes sont chimiques, physiques et électrochimiques. Le terme « corrosion chimique » fait référence à des cas de corrosion qui n'impliquent pas la création de courant électrique, comme la corrosion de métaux dans des non-électrolytes ou des gaz inertes. Elle est strictement régie par les lois fondamentales de la chimie des réactions chimiques hétérogènes. L'attaque des surfaces métalliques lors de l'héliogravure est un autre exemple de corrosion par attaque chimique [40].

II.1.4. Les types de la corrosion

II.1.4.1. La corrosion chimique (sèche)

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre un solide (métal) et une phase gazeuse sans la présence d'un courant électrique à haute température.

La réaction qui se produit est de la forme :



Il est très difficile à donner des exemples sur ce type de corrosion puisque elle est accompagnée de la corrosion électrochimique [41].

II.1.4.2. La corrosion biochimique (bactérienne)

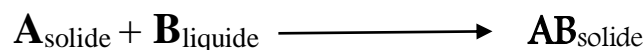
Ce type de corrosion appelé aussi la bio-corrosion, c'est une attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes [41].

Elle rassemble « tous les phénomènes de corrosion où les bactéries agissant directement ou par un intermédiaire des substances provenant de leur métabolisme, jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement ». C'est un cas particulier de corrosion électrochimique qui concerne un métal en contact avec une phase aqueuse [42].

II.1.4.3. La corrosion électrochimique (humide)

Ce type de corrosion se produit dans un environnement liquide et s'accompagne généralement d'une corrosion électrochimique, qui est principalement causée par l'oxydation d'un métal en ions ou en oxydes et réduit la quantité d'agent corrosif dans la solution d'électrolyte par un transfert de charge en présence d'un passage de courant électrique [43].

Pour la corrosion électrochimique on a :



II.1.5. Les formes de corrosion

On distingue deux formes, soit d'une façon uniforme soit d'une façon localisée.

II.1.5.1. La corrosion généralisée (uniforme)

Ce type d'attaque par corrosion est dit uniforme lorsqu'il est impossible de distinguer les sites cathodiques et anodiques sur toute la surface du métal.

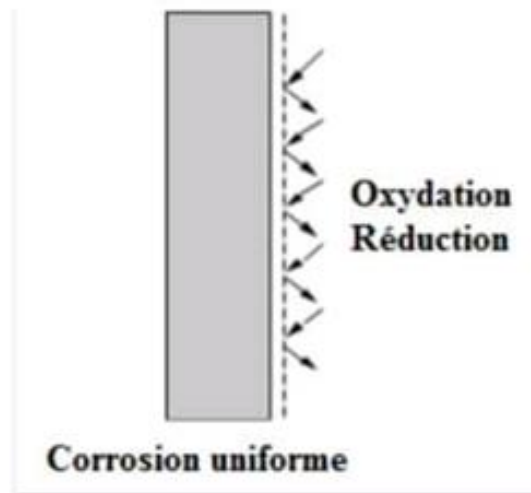


Figure II.4 : corrosion uniforme sur une surface métallique [44].

II.1.5.2. La corrosion localisée

Le terme « corrosion localisée » fait référence à une attaque qui se produit spécifiquement en milieu anodique à la surface d'un matériau. Il est facile de dire où se trouvent les zones anodique et cathodique dans cette réaction.

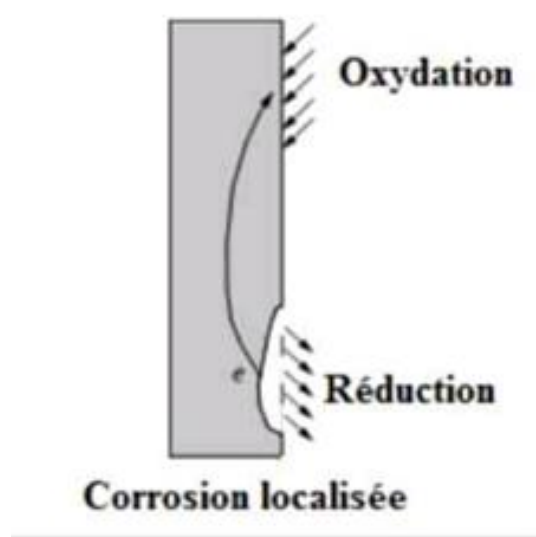
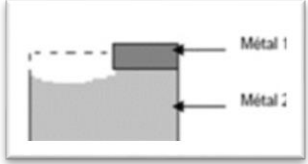
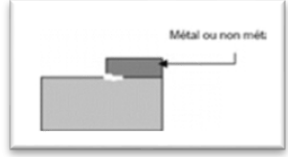

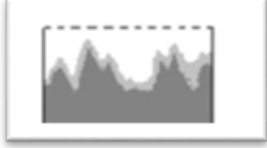
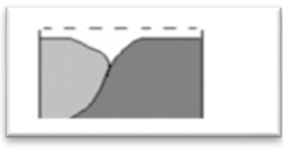
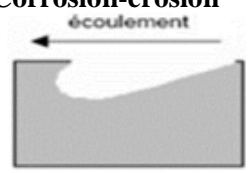




Figure II.5 : corrosion localisée sur une surface métallique [44].

De ce fait, on peut distinguer différentes formes de corrosion localisée, le tableau suivant représente quelques formes de ce mode de corrosion [43]:

Tableau. II.1: Les différentes formes de corrosion localisée.

Formes de corrosion	Définition
<p>Corrosion galvanique</p> 	<p>La dégradation du métal le moins noble s'intensifie, ce qui est provoqué par la formation d'un empilement électrochimique entre deux métaux.</p>
<p>Corrosion caverneuse</p> 	<p>Qui est un type de corrosion causée par l'accessibilité différentielle de l'oxygène entre deux parties d'une structure, résultant en une pile électrochimique.</p>
<p>Corrosion par piqûres</p> 	<p>Des attaques fortement ciblées sur des secteurs particuliers entraînent de petits trous pouvant entraîner une perforation du métal dans la zone cible.</p>
<p>Corrosion sélective</p> 	<p>Une partie d'une alliance (généralement la plus active) est sélectivement éliminée d'une alliance.</p>
<p>Corrosion inter granulaire</p> 	<p>Il s'agit fréquemment de phases précipitées lors d'un traitement thermique. Cette attaque sélective sur les joints de grain.</p>
<p>Corrosion-érosion</p> 	<p>Qui est le résultat de l'interaction entre une déformation mécanique croissante et une réaction électrochimique. Elle se produit fréquemment sur des surfaces métalliques exposées à une évaporation rapide du fluide.</p>
<p>Corrosion sous contrainte</p> 	<p>Attaque localisée provoquée par l'influence combinée d'un agent mécanique et corrosif. action combinée d'un facteur mécanique et de la corrosion.</p>
<p>Corrosion fatigue</p> 	<p>Étant donné que la fatigue due à la corrosion est observée lorsque l'effet est modifié, les attaques sont généralement de nature transgranulaire.</p>

II.1.6. Les facteurs de la corrosion

Le tableau suivant représente les facteurs principaux de corrosion [55].

Tableau. II.2: Facteurs de corrosion.

Facteurs de milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant conditions d'emploi	Facteurs dépendant de temps
- Concentration et pression du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température	-Composition d'alliage - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique	- Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage	- Vieillissement - Tension mécanique - Modification des revêtements Protecteurs

II.1.7. Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques des deux paramètres la température et le pH, ces deux paramètres ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle [45,46].

II.1.7.1. Effet de la température

La règle générale est que l'élévation des températures accélère les phénomènes de corrosion en diminuant la stabilité des métaux et en accélérant la cinétique de réaction et de transport de charges. L'importance de son influence varie en fonction de l'environnement corrosif dans lequel se trouve le matériau [47].

II.1.7.2. Effet de l'acidité

La sensibilité d'un matériau à la corrosion dépend du pH de l'électrolyte. L'agressivité de l'environnement est augmentée par une forte concentration de protons dans la solution, ce qui modifie l'équilibre des réactions chimiques et électrochimiques. À mesure que le pH de l'environnement diminue, les taux de corrosion augmentent [48].

II.1.7.3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte modifie naturellement la cinétique des réactions électrochimiques en modifiant la concentration des spectres et, par conséquent, le potentiel d'équilibre. L'importance de

Chapitre II : L'inhibition contre la corrosion avec les huiles essentielles

l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire peut être attribuée au fait que les conditions hydrodynamiques régulent le transport de matière en établissant une limite à la diffusion des espèces appelée couche de Nernst [46].

II.1.7.4. Salinité

La présence des ions chlorures agressifs en solution a des effets supplémentaires. D'une part, leur concentration locale rend le milieu plus acide et, d'autre part, la salinité affecte la conductivité du milieu hydrique [47].

II.1.8. La corrosion des aciers au carbone

La dégradation des structures métalliques exposées aux milieux marins est causée par le processus spontané de corrosion de l'acier. La définition de l'aluminium est un matériau composé principalement de fer avec une teneur en carbone allant de 0,12 à 2 %.

Les matériaux les plus couramment utilisés dans la construction de pipelines sont les aciers de carbone. Les pertes par corrosion contribuent de manière significative au pourcentage de pertes technologiques au cours du processus de transport par pipeline et constituent une source importante de pollution [49].

Il existe deux types d'adhésifs de construction en acier de carbone : communs (ou ordinaires) et de haute qualité. Trois différents types de nuances peuvent être distingués en fonction des circonstances et du degré de désoxydation :

- L'acier du type hypoeutectoïde;
- L'acier du type eutectoïde;
- L'acier hypereutectoïde.

II.1.9. La Protection contre la corrosion

La grande variété des techniques de protection contre la corrosion marine préconisées par les spécialistes rendait nécessaire la recherche des procédés les mieux appropriés pour protéger de façon efficace et durable les structures métalliques des groupes bulbes de l'usine marémotrice de la Rance.

La corrosion des métaux peut être arrêtée en utilisant des techniques appropriées qui limitent la corrosion et contribuent à prévenir son apparition.

Dans certains cas (aviation, centrales nucléaires, réacteurs chimiques. etc.), la minimalisation des risques d'accidents prime sur toute autre considération à lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes:

- Prévention par une forme adaptée des pièces ;
- Prévention par un choix judicieux des matériaux ;

- Protection par revêtements ;
- Protection par inhibiteurs ;
- Protection électrochimique.

II.1.9.1. Prévention par une forme adaptée des pièces

Il est possible de réduire les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée à leurs conditions d'utilisation, ce qui affectera significativement leur durée de vie. Diverses solutions sont couramment utilisées pour réduire les risques selon le type de corrosion. En conséquence :

- ✓ Zones humides ;
- ✓ Contraintes ;
- ✓ Ecoulement des fluides ;
- ✓ Endroits inaccessibles ;
- ✓ Contacts entre métaux différents [51].

II.1.9.2. Prévention par un choix judicieux des matériaux

Les conditions de fonctionnement et l'influence défavorable doivent être prises en compte lors du choix du matériau. Il n'y a pas de métaux ou d'alliages avec une résistance absolue à la corrosion ; au lieu de cela, les matériaux résistants à la corrosion ne sont connus que dans quelques environnements agressifs. La capacité à résister à la corrosion est un facteur parmi tant d'autres dans le choix des matériaux ; c'est une caractéristique du système métal-milieu, pas du métal lui-même [52].

II.1.9.3. Protection par revêtements (protection passive)

Ils agissent comme une barrière physique entre l'environnement potentiellement dangereux et le métal à protéger. Leur efficacité dépend de leur comportement dans un environnement agressif et de l'intégrité du revêtement de protection. En distinction

II.1.9.3.1. Revêtements organiques métalliques

Les revêtements métalliques sont fréquemment utilisés pour protéger l'aluminium de la corrosion atmosphérique. Il existe deux catégories de revêtements métalliques : ceux qui sont plus nobles que le substrat cathodique et ceux qui sont moins nobles que le substrat anodique [53].

- Revêtements anodiques ;
- Revêtements cathodiques.

II.1.9.3.2. Revêtements inorganiques non métalliques

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques, on distingue deux types :

- Les couches de conversion ;
- Les couches étrangères au substrat.

Les surfaces de conversion sont créées lorsqu'un métal réagit avec un environnement prédéterminé ; par conséquent, ils contiennent toujours des ions du substrat [53].

II.1.9.3.3. Revêtements organiques

Les revêtements organiques créent une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et l'environnement. Les trois familles de revêtements organiques pour la protection contre la corrosion des métaux sont les suivantes :

- Les revêtements en bitume ;
- Les revêtements polymériques;
- Les peintures et vernis [53].

II.1.9.4. Protection par inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite quantité à un décor, ralentit efficacement la vitesse de corrosion du métal. Ils peuvent influencer le métal en modifiant son état de surface ou en interférant avec les réactions anodiques ou cathodiques. Ils peuvent également agir en formant une couche mono moléculaire sur le métal et en formant une barrière avec le milieu environnant [50].

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

- Par domaine d'application ;
- Par réaction particulier ;
- Par mécanisme rédactionnel

Il s'agit de substances qui, utilisées en très petites quantités dans des environnements corrosifs, diminuent leur agressivité vis-à-vis du métal. Il est possible de distinguer :

➤ **Inhibiteurs d'adsorption** : Il s'agit d'inhibiteurs filmant qui s'adsorbe à la surface pour donner un film protecteur. Ces substances sont des substances organiques du type monoamines ou polyamines ;

➤ **Poisons contrôlants** : le dégagement cathodique certaines substances telles que les ions arsenic, bismuth et antimoine retardent le dégagement d'hydrogène et peuvent dans certains cas être utiles pour inhiber la corrosion ;

➤ **Suppresseurs d'oxygène** : Ils enlèvent l'oxygène dissous contenu dans les solutions (sulfite de sodium, hydrazine);

➤ **Inhibiteurs oxydants** : Il s'agit des chromates, des nitrites, des sels ferriques, etc. Ces substances élèvent le potentiel de corrosion dans la zone de passivation. Les phosphates ont besoin de l'oxygène dissous pour avoir une action efficace [54].

II.1.9.5. Protection électrochimique (protection active)

La corrosion électrochimique des métaux est causée par un courant anodique circulant à travers des piles de métal localisées. Pour éliminer le phénomène de corrosion, le métal doit être exposé à un potentiel où l'intensité de la réaction anodique atomique est nulle ou très faible. Deux types de protection différents sont identifiés [53] :

II.1.9.5.1. Protection cathodique

Une méthode pour empêcher la corrosion d'un métal est la protection cathodique. Consiste à donner au métal un potentiel suffisamment faible pour rendre la corrosion irréversible.

Deux paramètres fondamentaux contrôlent la protection cathodique :

- Le potentiel de protection ;
- La densité de courant de protection [53].

II.1.9.5.2. Protection anodique

Le terme "protection anodique" désigne des matériaux perméables et dont la zone de corrosion active est $E_{corr} < E_{pass}$. Dans cette situation, une polarisation asymétrique permet de déplacer le potentiel dans le domaine de la passivation. Seule une très faible densité de courant est nécessaire pour maintenir une protection anodique [53].

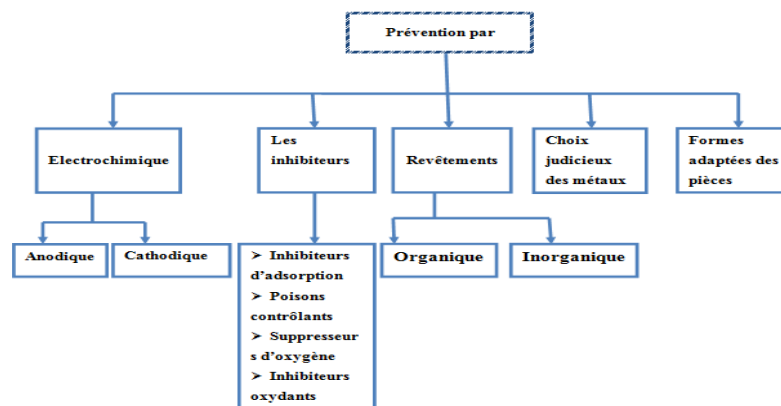


Figure II.6: Les moyens de protection contre la corrosion.

II.2. L'inhibition contre la corrosion

Il est difficile d'identifier l'origine précise de l'inhibition qui est considérée comme une technologie distincte, comme c'est le cas dans de nombreux autres domaines. Cependant, on a découvert il y a quelques décennies que le dépôt de calcaire formé à l'intérieur des conduits véhiculant certaines eaux naturelles protégeait la conduite ; plutôt que d'augmenter continuellement la résistance à la corrosion des conduites en intervenant directement sur celles-ci, il semble plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des "protecteurs" de dépôt de calcium.

II.2.1. Définition des inhibiteurs

Selon la norme **ISO 8044**, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; cela se traduit par une réduction de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration de tout agent corrosif présent dans l'environnement agressif » [57].

Selon l'association **NACE**, un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée en faible quantité à des milieux corrosifs, ralentit ou empêche la corrosion des métaux en contact avec ces milieux [56].

II.2.2. Propriétés des inhibiteurs

Parce qu'elle dépend de l'environnement métal-corrosif, de la température et des concentrations d'oxydants, l'action spécifique d'un inhibiteur de corrosion peut sembler compliquée. Lorsqu'il peut répondre à un certain nombre de critères, un inhibiteur est efficace. Il faut donc :

- Réduire le taux de corrosion d'un métal sans affecter ses propriétés physiques, chimiques ou mécaniques (comme la possibilité que l'hydrogène provoque la fracture d'un métal dans un environnement acide) ;
- Il doit être stable en présence d'autres constituants du milieu et ne pas avoir d'impact sur la stabilité des espèces qui y sont présentes ;
- Un inhibiteur doit être stable à la température de fonctionnement et efficace à de faibles concentrations ;
- Un inhibiteur injecté en continu dans les zones sujettes à la corrosion (comme les réservoirs de stockage de liquides, les solutions de décapsulage, les solutions de nettoyage acide, etc.) doit assurer une protection à long terme.

- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé en plus d'autres formes de protection, telles que la peinture, la graisse, l'huile ou d'autres revêtements de surface, pour protéger les métaux faiblement résistants de la corrosion.
- Etre peu onéreux [58].

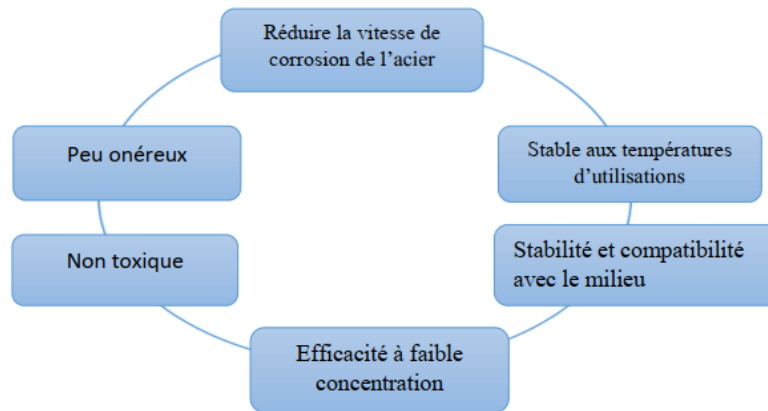


Figure II.7: Propriétés des inhibiteurs [59].

II.2.3. L'utilisation des inhibiteurs

Dans les systèmes fermés où la concentration d'inhibiteur nécessaire peut être plus facilement maintenue, l'utilisation d'inhibiteur est préférée. L'utilisation accrue des circuits de refroidissement a encouragé la création de nouveaux ensembles d'inhibiteurs et de systèmes de traitement de l'eau pour réguler la corrosion et l'incrustation biologique. Les inhibiteurs sont appliqués dans un large éventail de situations, notamment [60] :

Le traitement des eaux

- ❖ Eaux sanitaires (potables);
- ❖ Eaux de refroidissement (industries, chimiques, automobiles...);
- ❖ Eaux chaudes et production de vapeur ;
- ❖ L'industrie pétrolière (Installations de forage, l'extraction, le transport et le stockage).

Autre domaines d'utilisation

- ❖ Décapage acide ou destruction acide des installations métallique ;
- ❖ Additifs anticorrosion dans les peintures ;
- ❖ Stockage ou transport de produits métalliques (inhibiteur en phase vapeur), Signalons que les inhibiteurs peuvent être incorporés dans un revêtement protecteur ou dans une couche primaire pour le revêtement. Lors d'un défaut dans le revêtement, l'inhibiteur se détache du revêtement et contrôle la corrosion [61].

II.2.4. Classement des inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés soit à partir

- ❖ Le domaine d'application (milieu acide, milieu neutre et peintures...);
- ❖ La réaction partielle (cathodique, anodique ou mixte) ;
- ❖ Le mécanisme réactionnel (adsorption, passivation, précipitation...);
- ❖ Les inhibiteurs de corrosion sont commercialisés sous formes solides et liquides, ces derniers sont les plus utilisés ;
- ❖ être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

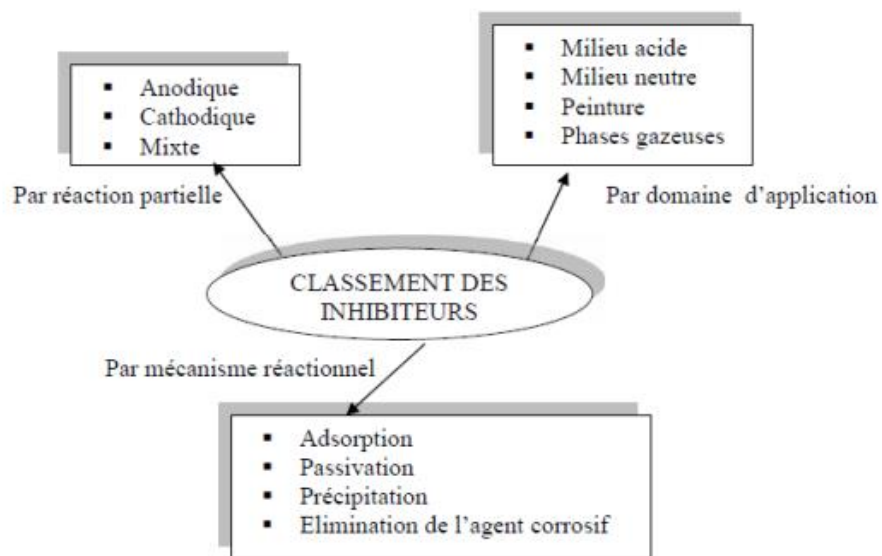


Figure II.8: Classement des inhibiteurs de corrosion [62].

II.2.5. Inhibition de la corrosion en milieu acide

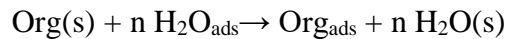
Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [63].

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

En raison de leur nature polaire, les molécules d'eau dans les solutions aqueuses adhèrent à la surface du métal. Les molécules d'eau de l'adsorbat doivent donc être déplacées par les inhibiteurs

Chapitre II : L'inhibition contre la corrosion avec les huiles essentielles

organiques. Selon Bockris, la réaction suivante peut être utilisée pour décrire l'adsorption d'une substance organique à la surface d'un métal :



II.2.6. Inhibiteurs verts de corrosion

Les termes « arrêté vert » et « arrêté écologique » désignent des substances biocompatibles avec les êtres vivants. De par leur genèse biologique, les inhibiteurs et les extraits végétaux ont incontestablement une biocompatibilité [64].

Afin de remplacer les produits chimiques toxiques actuellement utilisés, l'une des meilleures méthodes pour assurer la protection des matériaux métalliques lorsqu'ils sont utilisés dans des environnements acides est l'utilisation d'inhibiteurs organiques. Par conséquent, en raison de préoccupations environnementales, les huiles et extraits de plantes sont de plus en plus considérés comme une source facilement disponible et durable pour une large gamme d'inhibiteurs de corrosion pour les matériaux verts, et ce sont d'excellentes sources d'ingrédients à haute efficacité inhibitrice [65].

II.2.7. Application des huiles essentielles comme inhibiteurs de corrosion

La majorité des inhibiteurs de corrosion synthétiques, tels que: les dérivés azolés [66], amine grasse et polyamines [67], phosphates et acides phosphoniques [66], alkylamine [68], acides phosphoniques / amine grasse ou acides polyacryliques/amine grasse [69], alkyl imidazole amines grasses/sels d'acide [70], Phosphono carboxylique [71], carboxylates [72], benzoates [73], phosphonates [74], benzimidazole [75], acides phosphoniques [76] ... etc, contiennent une bonne efficacité d'inhibition de la corrosion des métaux, qu'ils soient utilisés seuls ou en combinaison avec d'autres inhibiteurs. Cependant, la majorité d'entre eux sont extrêmement toxiques pour l'homme et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent entraîner des dommages temporaires ou à long terme au fonctionnement d'organes comme le foie ou les reins, ainsi que perturber le système enzymatique de l'organisme [77]. Par conséquent, des études ont été menées sur les qualités anticorrosion des produits végétaux naturels, qui se sont révélés généralement efficaces, respectueux de l'environnement et non agressifs. La partie de l'usine et son emplacement ont un impact significatif sur la valeur de ces produits naturels ainsi que sur leur capacité à inhiber la corrosion.

Les huiles et extraits végétaux sont de plus en plus considérés comme une source d'inhibiteurs de corrosion pour les matériaux en raison de préoccupations environnementales.

Chapitre II : L'inhibition contre la corrosion avec les huiles essentielles

Afin de remplacer les produits chimiques toxiques actuellement utilisés, ils sont utilisés pour protéger les métaux en milieu acide [77, 78].

En fait, les premiers inhibiteurs de corrosion à recevoir un brevet étaient soit des produits naturels comme la farine, la levure, etc..., [79] soit des produits issus de l'industrie agro-alimentaire [80] pour éviter la corrosion des métaux en milieu acide. L'extrait végétal de chélidoine et d'autres plantes a été utilisé comme inhibiteur de corrosion en 1930. L'étude des extraits végétaux a pris de l'ampleur entre 1970 et 1980 [77].

Depuis, plusieurs études ont été menées pour mieux comprendre les mécanismes sous-jacents à l'inhibition de la corrosion des métaux et de leurs alliages. Une de ces études s'est concentrée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier par les huiles végétales et les extraits. Les feuilles, les grains, les écorces, les racines ou d'autres structures spéciales de la plante sont utilisés pour fabriquer les huiles et les extraits. La plupart du temps, les plantes utilisées sont connues pour leurs effets thérapeutiques [81].

Afin de lutter contre la corrosion de l'acier dans un environnement H_2SO_4 (0,5M), Ouachikh et ses collègues [82] ont appliqué des mesures de perte de poids et des méthodes de polarisation électrochimique à l'huile essentielle de l'herbe à bras blancs (*Artemisia herba-alba*). Les résultats ont montré qu'il s'agit d'un inhibiteur cathodique, avec une efficacité allant jusqu'à 74% à une concentration de 1 g/l. Cette efficacité croît avec la température. Cinq huiles essentielles - *Jasminum grandiflorum* (JG), *Jasminum auriculatum* (JA), *Oleum palmarosae* (OP), *Ocimum basilicum* (OB) et *Vetiveria zizanioides* (VZ) - ont été étudiées par Poo Ngathai et al. comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide (HCl) [83].

Il a été démontré que cet inhibiteur est de type mixte avec une forte prédominance du caractère cathodique après que G. Cristofari et ses collègues ont utilisé l'huile essentielle de *Pulicaria mauritanica* pour tester son effet sur la corrosion de l'acier en présence d'acide sulfurique (0,5M). L'efficacité inhibitrice est de 91,5% pour une concentration de 2g/l à 303 K et augmente lorsque la température passe à 343 K [84].

L'utilisation de *Salvia acheri* Boiss. var. *huile essentielle mesatlantica* de Zniet coll. ont révélé une efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 (0,5M) de 86,12% pour 2g/l d'inhibiteur. Cet inhibiteur est également de type mixte, mais il favorise fortement le caractère anodique [85]. Deux huiles essentielles, eucalyptus et lippia alba, ont été étudiées par Gualdrón et al. [86] utilisant des méthodes électrochimiques pour inhiber la corrosion de l'acier dans la solution acide chlorhydrique (0,5M). Pour évaluer avec succès les

Chapitre II : L'inhibition contre la corrosion avec les huiles essentielles

performances de ces composés, la spectroscopie d'impédance a été utilisée. Les composés étudiés sont des inhibiteurs de type mixte, selon les courbes de polarisation. Ces huiles essentielles offrent une excellente protection pour la surface de l'acier.

Garaya et Coll[87], utilisant des méthodes électrochimiques, ont étudié l'impact de l'huile essentielle de la graine de cumin sur la corrosion de l'acier pur dans l'acide sulfurique aqueux. Il a été constaté que l'HE de *Carum Carvi* se comporte extrêmement bien en termes d'inhibition de la corrosion de l'acier bombé. L'efficacité de l'inhibiteur augmente à mesure que la concentration augmente, culminant à 86 % après 1 heure d'immersion à une concentration de 50 ppm. Cette efficacité inhibitrice diminue avec le temps et atteint une valeur de 77% après 12 heures d'immersion, indiquant que cette HE a une bonne et forte inhibition qui perdure dans un environnement H₂SO₄ acide.

L'effet synergique de l'huile essentielle de *Thymus Satureodeet* et de l'huile cosmétique d'*Argan spinosa* sur la prévention de la corrosion carbone-aluminium de l'acier dans 0,5 M H₂SO₄ a été démontré par Taoufik et Al [88]. Comparativement, l'efficacité combinée des deux huiles est de 96 % à 4 g/L, alors que l'efficacité combinée de l'huile d'argan seule est de 91 % à 5 g/L. Les courbes de polarisation montrent que le mélange de composés étudié fonctionne comme un inhibiteur de type mixte. Les résultats montrent que ce mélange adhère à la surface de l'acier revêtu de carbone et que cette adhérence suit l'isotherme de Langmuir.

Loto et al[89] ont étudié le mélange d'extraits d'huiles essentielles de *salviaofficinalis* et de *simmondsiachinensis* à de faibles concentrations afin d'évaluer dans quelle mesure ils inhibaient la corrosion sur l'acier dans H₂SO₄ 1M. Cette étude a été réalisée à l'aide de diverses techniques, notamment la perte de poids, les courbes de polarisation et la surveillance du potentiel de corrosion en fonction du temps. Des tests électrochimiques ont révélé que l'efficacité de l'inhibiteur était d'environ 86 % à une concentration volumétrique de 6 %. Selon les modèles isothermes de Langmuir, *Frumkin* et *Freundlich*, les calculs thermodynamiques montrent un mécanisme d'adsorption chimiosélectif. *Loto et coll* [90] ont utilisé les huiles essentielles de sauge (*Salviaofficinalis*) et de lavande (*Lavandulaofficinalis*) pour atteindre une efficacité de 86% en H₂SO₄ et 84% en HCl en éteignant l'un des HE et en travaillant dans les environnements 1M H₂SO₄ et HCl.

Belarbi et ses collègues [91] ont étudié les effets inhibiteurs de l'huile essentielle de la plante *Lavandulastoechas* (une espèce de lavande) (feuilles) sur la corrosion de l'acier en carbone C38 dans un milieu HCl 1M en utilisant la méthode de perte de poids, les courbes de polarisation et l'impédance électrochimique. L'efficacité inhibitrice de cette HE varie de 76%

Chapitre II : L'inhibition contre la corrosion avec les huiles essentielles

à 2g/L. Les paramètres thermodynamiques ont montré que les molécules HE adhèrent à la surface du métal conformément à l'isotherme de Langmuir et utilisent un mécanisme d'adsorption physique.

Selon les recherches effectuées par Loto et al. [92], l'effet des extraits d'huile de feuilles de girofle mélangés séparément avec de l'huile de basilic et de l'huile de cèdre de l'Atlas sur la prévention de la corrosion de l'acier à faible teneur en carbone dans des environnements avec H₂SO₄ et HCl 0,5 % a été étudié. Bien que l'évolution du potentiel de corrosion et les valeurs de la pente de Tafel indiquent une inhibition cathodique et une densité de courant cathodique plus élevée, le CLB et le CLA ont montré des propriétés inhibitrices de type mixte. *Bensouda et coll*[93] ont étudié l'effet de l'huile essentielle de zeste d'orange comme inhibiteur de corrosion pour l'acier dans un environnement HCl 1 M. Ils l'ont fait en utilisant des techniques de perte de poids et des techniques électrochimiques. Les courbes de polarisation ont montré que ce type d'huile de mélange a une action majoritairement anodique, ce qui facilite la formation d'un film d'adsorbat à la surface du métal.

L'étude de l'effet inhibiteur de ces HE est devenue un axe de recherche plus important. Ces substances ont l'avantage d'être simples à utiliser, peu dangereuses et sans danger pour le manipulateur et l'environnement.

Chapitre III: Matériels et méthodes

L'une des meilleures méthodes récentes pour prévenir la corrosion des matériaux est l'utilisation des inhibiteurs ; dans ce chapitre, le but de la recherche est de démontrer les effets des huiles essentielles extraites à l'aide des deux méthodes les plus populaires, l'hydrodistillation et la macération de *Cypres sempervirens.L* contre la corrosion des métaux dans un milieu acide chlorhydrique 1M.

Notre travail a été réalisé dans laboratoire de génie de procédé et pétrochimie à l'université de 20 Août 1955 Skikda.

III .1. Présentation de plante étudiée (*cupressus sempervirens.L*)

III .1.1. Généralités

Le nom Cupressus est d'origine latine et fait référence au type de cette plante, selon certains. Il est également indiqué qu'il provient de Chypre, ce qui indique qu'il est originaire d'Égypte et qu'il s'agit d'une espèce vivace. Signification : Toujours, vert « semper » se traduit par toujours et « virens » sous la forme adjectivale de vert [94].

III.1.2. Classification scientifique

- ❖ Règne : *Plantae*
- ❖ Sous- Règne : *Viridiplantae*
- ❖ Embranchement : *Tracheophyta*
- ❖ Sous-embranchement : *Spermatophytina*
- ❖ Classe : *Pinopsida*
- ❖ Sous-classe : *Pinidae*
- ❖ Ordre : *Pinales*
- ❖ Famille : *Cupressaceae*
- ❖ Genre : *Cupressus*
- ❖ Espèce : *Cupressus sempervirens.L*[95].



Figure.III.1: Cupressus sempervirens.L.

III.1.3. La composition chimique d'HE du *Cyprès Sempervirens.L*

Le tableau représente les principaux composés chimiques d'HE pour les cônes du *cupressus sempervirens.L*.

Tableau III.1: Composition chimique de l'HE des cônes de Cupressus par CG-SM.

	Composés	Cônes% [96]	RI
1	α -Pinène	48.2	930
2	β -pinène	1.4	969
3	Terpinoléne	3.9	1077
4	Delta-3-caréne	19	1003
5	Myrcéne	3.0	981
6	Limonéne	2.5	1021
7	α -terpineol	2.2	1175
8	Terpinéne-4-ol	1.6	1164
9	Bornéol	0.3	1151
10	α -humoléne	0.1	1447
11	β -caryophylléne	0.2	1421
12	δ -Cadinene	0.2	1516
13	D-Germacréne	10.7	1472
14	Cedrol	3.3	1595
15	Acétatealpha terpényle	2.2	1333
16	Acétate de bornyle	1.20	1283

III.1.4. Les principaux extraits d'HE du *cupressus sempervirens.L*

a. Alpha-pinène : est un pinène qui est un bicyclo[3.1.1] hept-2-ène substitué par des groupes méthyle aux positions 2, 6 et 6, respectivement. Il a un rôle de métabolite végétal .Il se présente sous la forme d'un liquide clair incolore avec une odeur de térébenthine. Point d'éclair 91°F. Moins dense que l'eau et insoluble dans l'eau. Les vapeurs sont plus lourdes que l'air et est utilisé comme solvant.

b. Delta-3-carene: est un liquide incolore avec une douce odeur de térébenthine. Flotte sur l'eau.

c. **Cedrol** : est un sesquiterpénoïde cédrane et un alcool tertiaire.

Tableau III.2: Les Propriétés physicochimiques extraits d'HE du cupressus sempervirens.L.

	Alpha-pinène [97]	Delta-3-carene[98]	Cedrol[99]
Formule moléculaire	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₀ H ₁₆	C ₁₅ H ₂₆
Masse moléculaire	136,23 g / mol	136,125 g / mol	222,37 g / mol
Point de fusion	-62 °C	\	86°C
Densité (g /cm³)	0,8592 à 20°C	0,86 à 20 °C	0,9479à 90°C

III.2. Techniques d'extraction d'HE

III.2.1. Matière végétale

La Matière végétale utilisée lors de cette investigation est *le Cupressus sempervirens.L*. Ils ont été récoltés durant le mois de mars du jardin de l'Université du 20 août 1955- SKIKDA.

Le choix de cette plante est guidé par plusieurs facteurs :

- ✓ La disponibilité de cette plante dans la région;
- ✓ Les beaucoup utilisation dans plusieurs domaines, produit naturel ;
- ✓ Le non toxicité ;
- ✓ Son prix (non couteux).

Après la collecte, les cônes de *Cupressus sempervirens.L* ont été immédiatement lavées avec de l'eau distillée, broyée à l'aide d'un robot et un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine.



Figure III.2: matière végétale.

III.2.2. Les Matériels utilisés

Tableau.III.3: Les matériels et les produits utilisés.

Les verreries	Les appareillages	Matériels
<ul style="list-style-type: none"> - Eprouvettes - Ampoule à décanter - Ballon - Verres de montre - Erlenmeyer - Fioles jaugés - Béchers - Burettes - Réfrigérant - Pipettes pasteur - entonnoir 	<ul style="list-style-type: none"> - Chauffe ballon - Balance analytique - Réfractomètre - Agitateur magnétique - Chambre noire à UV - Etuve - Tamis - Rotavapeur - Spectrophotomètre UV-Vis 	<ul style="list-style-type: none"> - Matière végétale cyprès - Eau distillée - Papier filtre - Papier testé PH

Tableau III.4: Les solvants utilisés.

Solvant	Éthanol	n-hexane	l'hydroxyde de potassium	Éther de pétrole	Dichlormét-hane
Formule	C ₂ H ₆ O	C ₆ H ₁₄	KOH	(C ₂ H ₅) ₂ O	CH ₂ Cl ₂
Masse molaire	46.08g/mol	86.18g/mol	56.10g/mol	74.12g/mol	84.93g/mol
La densité	0.79 g/l	0.66g/l	2.12g/l	0.71g/l	1.33g/l

Dans cette étude nous avons utilisé deux différentes techniques d'extraction (l'hydro distillation et la macération).

III.2.3. Extraction par hydro distillation

A. Principe

L'idée de base de ce processus est simple et ne nécessite aucun équipement coûteux. Le principe de l'hydro distillation est équivalent à la distillation hétérogène.

Les molécules aromatiques présentes dans les cellules végétales peuvent exploser et être libérés grâce à la chaleur. Ces molécules aromatiques forment un mélange azéotropique avec la vapeur d'eau.

Chapitre III: Matériels et méthodes

- La distillation peut être réalisée avec ou sans recyclage de la phase aqueuse obtenue lors de la décantation ;
- La durée d'une hydro distillation peut varier considérablement, prenant parfois plusieurs heures, selon l'équipement utilisé et la matière végétale traitée ;
- L'hydro distillation à pression réduite est une bonne alternative pour traiter les matériaux de première étape pour lesquels il est difficile d'extraire l'huile essentielle ou pour les essences difficiles à divertir.

B. Les avantages et les inconvénients

Tableau III.5 : Les avantages et inconvénients d'hydro distillation.

Les avantages	Les inconvénients
<ul style="list-style-type: none">• Le solvant utilisé est l'eau;• Les températures nécessaires à la mise en œuvre de cette technique se situent autour de 100°C de quoi protéger notre huile de la destruction par voie thermique;• Le temps de manipulation est minimal par rapport aux autres méthodes d'extraction;• L'alambic utilisé permet un mouvement suffisamment libre de la plante dans l'eau, ceci contribue à augmenter la surface de contact entre l'eau et la plante;• La simplicité de l'alambic utilisé et le faible coût et la facilité de l'installation.	<ul style="list-style-type: none">• La quantité d'énergie importante qu'elle nécessite ;• L'impossibilité d'automatisation et sa nature non quantitative ;• Le risque de pertes des composés thermolabiles.

C. Les étapes opératoires de cette méthode

L'extraction de la partie aérienne de la plante a été réalisée par hydro-distillation. Faire bouillir pendant 4 heures 200 g de poudre de *Cupressus sempervirens.L* avec 600 ml d'eau distillée dans un ballon .Pour réaliser cette expérience nous réalisons le montage ci-dessous :



Figure III.3: Montage de la méthode d'hydrodistillation.

1^{er} étapes

1. Déposer le ballon sur un valet et introduire le mélange à chauffer. Ajouter quelques grains de pierre ponce, afin d'assurer une agitation douce pendant l'ébullition ;
2. Placer le ballon dans un chauffe-ballon posé sur un support élévateur. Le maintenir par une pince ;
3. Adapter sur le ballon l'ensemble tube coudé/condenseur. Maintenir le condenseur par une pince. Placer à sa sortie un erlenmeyer graduée, afin de récupérer le distillat ;
4. Adapter le tuyau d'arrivée d'eau du condenseur (celui du bas) à un robinet d'eau froide. Placer le tuyau de sortie d'eau dans l'évier ;
5. Ouvrir doucement le robinet jusqu'à obtenir un débit suffisant. Durant la distillation, vérifier régulièrement que le condenseur est alimenté en eau froide.

Lorsque l'hydro distillation est terminée, éteindre le chauffe-ballon et le descendre grâce au support élévateur. Couper ensuite l'alimentation d'eau.

2^{ème} étape

a. Relargage

Ajouter au distillat une spatule d'hydroxyde de sodium **NaOH** et agiter jusqu'à dissolution.

b. Extraction liquide-liquide

1. Verser le mélange 200ml (eau distillée + huile) dans une ampoule à décanter, agiter et laisser décanter ;
2. Ajouter 75ml (25ml trois fois) d'éthanol dans l'ampoule à décanter, agiter en effectuant, de temps à autre;

Chapitre III: Matériels et méthodes

3. Après avoir bouché l'ampoule, On l'agite énergiquement avec un dégazage de temps en temps;
4. On doit ensuite laisser décanter les deux liquides qui sont non miscibles jusqu'à la séparation des deux phases;
5. On récupère ensuite les deux phases séparément; la phase aqueuse est en générale plus dense que la phase organique.

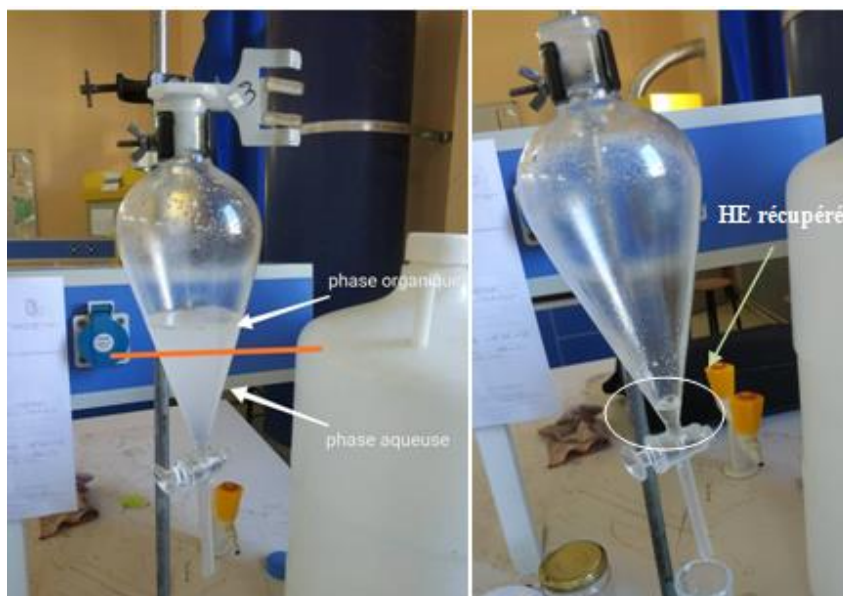


Figure III.4 : Extraction liquide-liquide.

III.2.4. Extraction par macération

A. Principe

La macération est un procédé d'extraction solide-liquide discontinu qui consiste à laisser tremper le solide dans un solvant à température ambiante.

La matière végétale est mise dans un bécher, rempli d'un solvant organique, où l'eau est sous agitation pendant 3 heures, pour bien macérer. Après filtration, le résidu peut être remis dans le récipient d'extraction avec une nouvelle portion de solvant, le processus est répété plusieurs fois au besoin. Lorsque la macération est effectuée dans l'eau, l'isolement du composé nécessite l'extraction de la phase aqueuse par un solvant organique.

B. Choix du solvant

Le choix du solvant d'extraction peut se faire sur la base de ses capacités de pénétration dans la matière végétale, de son pouvoir de solubilisation et de ses propriétés de transfert de matière. Il peut s'agir de l'hexane, d'éthers de pétrole, d'huiles, de gaz... Le solvant idéal devant répondre aux critères suivants :

- L'espèce chimique à extraire y soit la plus soluble possible dans notre solvant ;

Chapitre III: Matériels et méthodes

- L'extraction se fait par solvant, alors on doit l'évaporer à la fin et pour faciliter la tâche, on prend des solvants moyennement volatils ou volatils (température d'ébullition faible) ;
- Comme les solvants sont souvent inflammables et nocifs, on respectera aussi les critères de sécurité dans leur choix.

C. Les avantages et les inconvénients

Tableau III.6: Les Avantages et les inconvénients de la macération.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">• La macération est une extraction à froid donc la libération des espèces volatiles était limitée ;• Elle permet d'éviter l'altération des espèces chimiques qui peuvent à température plus élevée réagir et se dégrader ;• La macération ne nécessite pas de dispositif de chauffage, elle est donc plus simple et moins coûteuse.	<ul style="list-style-type: none">• La macération est souvent longue ;• En raison du temps qu'elle prend il y'a risque de prolifération bactérienne ;• A froid la solubilité est moins bonne.

D. Les étapes et les modes opératoires de cette méthode

Dans notre étude, nous avons réalisé des macérations à froid avec de n-hexane ce type d'extraction est simple contact entre le support solide (partie végétale) et le solvant.

1. Extraction solide-liquide

Il s'agit d'extraction une présente dans un solide pour faire passer dans un solvant. Les cas les plus simples correspondent à la décoction, l'infusion et la macération.

❖ Dans cette étude nous avons tenté d'extraire le composé phénolique d'une quantité de 40g de poudre végétale qui a été mise en contact avec 200ml n-hexane, agitation du mélange est pondant 3h et on répète cette expérience selon les besoins.

❖ Caractéristiques de n-hexane :

❖ Masse moléculaire : **68.18kg/mol;**

❖ Point d'ébullition : **68,7 °C;**

❖ Pression de vapeur: **16.2 Kpa.**



Figure.III.5 : Extraction solide-liquide.

2. Filtration

La filtration est un procédé de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide au travers d'un milieu poreux. L'utilisation d'un filtre permet de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont plus grosses que les trous du filtre. Le liquide ayant subi la filtration est nommée filtrat, tandis que la fraction retenue par le filtre est nommée des résidus.

❖ Nous avons filtré le macérât à l'aide d'un mélange de filtration pour séparer la phase solide (la poudre de *Cupressus sempervirens.L*) de la phase liquide (n-hexane + extrait des *Cupressus sempervirens.L*).



Figure III.6: Filtration de mélange.

3. Évaporation du solvant d'extraction

L'évaporateur rotatif (ou rotavap, ou rotavapor) est un appareil utilisé en chimie afin de distiller rapidement des solvants, dans le but de concentrer partiellement une solution ou pour concentrer à sec (on enlève tout le solvant) une solution ou une suspension. Le principe de cet appareil est basé sur la distillation simple sous vide, qui permet d'éliminer rapidement de grandes quantités de solvant, bien que partiellement.

- a. On place la solution obtenue après la filtration à évaporer dans le ballon 1 et le mètre ensuite sous rotation ;
- b. On ouvre le robinet d'eau froide relié au réfrigérant et on chauffe le bain d'eau à $T=68.9C^{\circ}$ avec une vitesse moyenne ;
- c. A la fin de Distillation on observe par l'arrêt de l'écoulement dans le ballon 2 récepteur;
- d. Une fois la distillation terminée on coupe l'eau du réfrigérant et on récupère le ballon d'évaporation.



Figure III.7: Évaporation rotatif.

La figure ci dessous montre l'extrait récupéré :



Figure III.8: l'huile essentielle de curpressus sempervirens.L.

III.2.5. Conservation des huiles essentielles

La conservation des huiles essentielles exige certaines précautions indispensables. L'instabilité relative des molécules constitutives des huiles essentielles rend leur conservation délicate. Trois facteurs interviennent dans l'altération des huiles essentielles :

1. **La température** : obligation de stockage à basse température (entre 4 °C et 8 °C) ;
2. **La lumière** : stockage dans l'obscurité et dans des flacons opaque, brun de préférence ;
3. **L'oxygène** : les flacons doivent être hermétiquement fermés.

Dans notre travail, nous avons respecté rigoureusement ces conditions de conservation.

III.2.6. Les paramètres de qualité des huiles essentielles

III.2.6.1. Caractérisation organoleptiques

Cette caractérisation a porté sur trois volets :

- ✓ L'aspect ;
 - ✓ La couleur ;
 - ✓ L'odeur.
- ❖ Tous les caractères physique-chimique sont réalisés selon [44] et la norme **AFNOR [100]**.

Le rendement

Le rendement est calculé en appliquant les formules :

$$R\% = \frac{me}{mv} \cdot 100$$

R%: Rendement en pourcentage.

me: masse d'huile essentielle extrait en (g).

mv: masse de la matière végétale utilisée pour l'extraction en (g).

III.2.6.2. Caractérisation physique-chimique

1. La densité relative d^{20}

Pour la détermination de densité, On pèse 14ml d'eau distillé, et 14ml de chaque l'huile essentielle, la densité est mesurée par le rapport entre la masse d'eau distillé et la masse de chaque HE.

$$d^{20} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

Chapitre III: Matériels et méthodes

d_{20} : Densité à 20°C ;

m_0 : Masse du pycnomètre vide (g);

m_1 : Masse du pycnomètre rempli avec de l'eau distillée (g) ;

m_2 : Masse du pycnomètre rempli d'huile (g).

2. Mesure de pH

- Déposer un petit morceau de papier ph dans un bécher;
- Déposer une goutte de la solution à tester sur le papier ph ;
- Comparer la couleur obtenue avec l'échelle fournie avec le papier.



Figure.III.9: Papier pH.

3. L'indice de réfraction

La mesure de l'indice de réfraction des huiles essentielles a été effectuée à l'aide d'un réfractomètre. Après avoir nettoyé l'appareil, on met 2 ou 3 gouttes d'huile essentielle au milieu du prisme. Le tout est illuminé par un ensemble de rayons lumineux rasant la surface de contact. Puis on regarde dans l'oculaire et la mesure se fait en tournant le bouton de réglage de l'indice de réfraction pour amener les zones sombres et éclairées au centre du réticule, finalement on note la valeur de l'indice par l'échelle de la lecture.



Figure III.10 : réfractomètre.

Chapitre III: Matériels et méthodes

La formule empirique permet d'évaluer l'indice de réfraction d'un liquide à 20°C quand on l'a mesuré à une température légèrement différente :

$$I_{20} = I_{\theta} + 0.00045(\theta - 20^{\circ}\text{C})$$

Avec :

I_{20} : Indice de réfraction à 20°C ;

I_{θ} : indice de réfraction à la température de mesure ;

θ : Température de mesure ;

0,00045 : Constant de variation de l'indice d'acide quand la température varie de 1°C.

4. L'indice d'acide

Pour mesure d'indice acide est réalisée par un simple titrage, nous avons préparé 0.1g d'huile essentielle sont introduits dans un bécher de 80ml ; on ajoute 2.5ml d'éthanol neutralisé et 1 gouttes de l'indicateur coloré phénophtaléine. Puis on neutralise la solution obtenue avec l'hydroxyde de potassium à 0,1M jusqu'à ce que la solution vire au rose, et on prend le volume de KOH.

L'indice d'acide (IA) est calculé par la formule suivante :

$$IA = \frac{V \times C \times 56.11}{m}$$

V : volume de KOH utilisé en (ml)

C : concentration en moles par litre de la solution de KOH

m : masse de la prise d'essai

III.2.6.3. Caractérisation Analytiques

1. Analyse par spectroscopie UV-VIS

Les spectres dans l'UV-visible donnent l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement repérés en abscisses. Pour cette analyse, nous avons utilisé un appareil d'UV-Vis .et le solvant utilisé pour la dilution d'huile essentielle est l'hexane



Figure III.11: Spectrophotomètre UV-Vis.

2. La chromatographie sur couche mince

• Protocole de séparation par CCM

- L'analyse par chromatographie sur couche mince a été réalisée sur des plaques de gel de silice comme phase stationnaire, en utilisant plusieurs systèmes d'élution de polarité différente, comme phase mobile, qui sont l'éther de pétrole à 20% et le dichlorométhane à 80%.
- Dans un premier temps, tracer un trait horizontal (la ligne de base) à environ 1,5 cm du bas de la plaque de CCM ;
- Dans un bécher haut verser l'éluant sur une hauteur d'environ 1 cm, et le fermer pour qu'il se sature en vapeurs d'éluant ;
- Marquer par des points les emplacements correspondant aux échantillons à déposer ;
- Déposer les échantillons avec une pipette pasteur ;
- Sécher les dépôts ;
- Introduire délicatement la plaque dans la cuve et veiller à ce que la ligne de dépôt ne soit pas au contact de l'éluant ;
- Refermer la cuve, ne plus la toucher et laisser éluer ;
- La plaque de CCM est retirée lorsque les taches atteignent la ligne frontale (la ligne de front là où l'éluant s'est arrêté de migrer).

La révélation de l'extrait donne une bonne séparation et une visibilité acceptable des spots, et une visualisation par la chambre noire.



Figure.III.12 : chambre noire à UV-VIS.

Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et celle du solvant avec un rapport frontal (R_f) qui est défini par le rapport :

$$R_f = \frac{\text{Hauteur detache}}{\text{Hauteur du front du solvant}}$$

Chaque tache correspond à un constituant, et on l'identifie par comparaison du R_f avec un témoin (une même substance migre à la même hauteur dans des conditions opératoires identiques à le même R_f).

III.3. Etude l'effet d'inhibition de corrosion avec l'huile essentielle du *cupressus sempervirens.L*

Pour déterminer la vitesse de corrosion en milieu liquide, Il existe deux types de méthode expérimentale:

- ✓ Méthode pondérale (perte de poids) ;
- ✓ Méthode électrochimique ;

Dans notre étude en utilise la méthode pondérale (perte de poids).

III.3.1. Méthode de perte de masse (perte de poids)

Cette méthode est classique et est toujours utilisée car elle se caractérise par sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre et ne nécessite pas Les gros équipements, résumés par la pesée des échantillons dont on veut calculer la vitesse de corrosion avant de les exposer au milieu corrosif, Ensuite, il est immergé dans le milieu de corrosion pendant un certain temps, après quoi il est retiré du milieu de corrosion Une partie des produits de corrosion est

Chapitre III: Matériels et méthodes

éliminée manuellement avec une brosse douce et lavée à l'eau distillée, puis l'échantillon est pesé Neuf et la différence de poids est ce qui reflète le poids perdu à cause de corrosion.

III.3.1.1. Les Avantages de cette méthode

- ✓ Elle Fournit les évidences physiques les plus fiables possibles. Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion ;
- ✓ Elle donne l'ampleur et la distribution de la corrosion localisée ;
- ✓ Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de corrosion à travers l'analyse de ses produits de corrosion.

III.3.1.2. Inconvénients de cette méthode

- ✓ Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable ;
- ✓ Elle utilise un grand nombre des échantillons métallique destiné aux tests de corrosion et une grande quantité du milieu corrosif ;
- ✓ Elle ne peut pas être appliquée lorsque l'échantillon métallique est une pipe dans une grande installation.

III.3.2. Conditions expérimentales

III.3.2.1. Produits chimiques utilisés

Dans notre étude nous avons utilisé les produits chimiques suivant, leurs propriétés Physicochimiques sont récapitulées dans le tableau :

Tableau III.7: les produits chimiques utilisés et propriétés Physicochimiques.

Produits	La formule	Degré de pureté%	Densité	Masse molaire	Point d'ébullition	Point de fusion
L'acide chlorhydrique	HCl	36.5%	1.18g/l	36.46g/mol	110°C	-24°C
Acétone	CH ₃ COCH ₃	Pure	/	46g/mol	56°C	-95°C
L'eau distillée	H ₂ O	Sans sels	1g/l	18g/mol	100°C	

III.3.2.2. Matériaux

1. Echantillon

L'électrode de travail est un acier au carbone (A 283 grade C).



Figure.III.13: Echantillon de l'acier (A 283 grade C).

Le tableau suivant représente la composition chimique de cet acier :

Tableau.III.8: Composition chimique de l'acier A 283 C.

<i>Eléments</i>	<i>C</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Si</i>	<i>Cu</i>
<i>Teneur %</i>	0.8	0.05	0.06	0.04	0.2

2. Préparation des échantillons

Ce procédé consiste à polir l'échantillon et à le rendre plus lisse en enlevant sa couche superficielle par :

- ✓ Nettoyez les pièces préparées en éliminant les impuretés externes afin qu'il ne reste aucun défaut ou rayure visible ;
- ✓ Avant chaque essai, l'échantillon est soumis à un polissage de surface avec du papier de verre (papier de verre) de différentes tailles (100, 400, 800,1200, 1500, 2000) ;
- ✓ Afin d'obtenir une surface semblable à un miroir lors du processus de polissage, nous versons de l'eau sur le papier de verre Il s'agit de se débarrasser de la chaleur dégagée par le métal ;
- ✓ Les échantillons sont lavés à l'eau distillée et une fois séchés, ils sont à nouveau lavés à l'acétone.



Figure III.14: L'échantillon après le polissage.

Mesuré la surface (Dimensions) de l'acier par pied canalaire et ce sont les dimensions de longueur(L), largeur(D) et épaisseur(H).En utilise cette relation :

$$S= 2. [(L.D) + (L.H) + (D.H)]$$



Figure.III.15: Dimensions de l'acier.

3. Milieu corrosif utilisé

Choisi pour réaliser cette étude est une solution acide préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (HCl) et d'eau distillée.

III.3.5.Manipulation de la technique de la masse perdue

1. Manipulation

Le dispositif expérimental nécessite les matériels de laboratoire suivant:

- ✓ Echantillon en acier A 283 grade C ;
- ✓ Bêchers 100 ml ;
- ✓ Balance de précision ;
- ✓ Papier abrasive.

2. Mode Opérateur

L'huile essentielle des Cônes de la plante *cupressus sempervirens.L* comme inhibiteurs de corrosion.

Pour les tests de corrosion, nous avons conçu un dispositif expérimental de corrosion comme le montre (**figure III.16**) :

Chapitre III: Matériels et méthodes

- ✓ Préparer l'électrolyte HCl 1M en mélangeant 84.19 ml de l'acide chlorhydrique (HCl) 36.5% et on complète avec de l'eau distillée dans une fiole de 1L;
- ✓ L'échantillons d'acier utilisés, sont immergés pendant (2h,8h,24h,48h) dans un bécher contenant 100 ml de solution corrosif, en absence d'agitation, maintenue à température ambiante. A fin de l'expérience, rincer l'échantillon par l'eau, puis séchée ;
- ✓ Préparer l'électrolyte inhibiteur en ajoutant l'huile des cônes de *cupressus sempervirens.L* avec des concentrations (0,0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05) g avec précision (balance de quatre chiffre) dans les béchers ;
- ✓ Les échantillons d'acier utilisés, sont immergés pendant (48h) dans des béchers, chaque béchers contient 100ml de solution corrosif avec différentes concentrations d'inhibiteur, maintenue à température ambiante ;
- ✓ A la fin de l'expérience, rincer l'échantillon par l'eau, et l'acétone, puis séchée ;
- ✓ Calculé le poids Initial et final de l'échantillon en utilisant la balance.



Figure III.16: Protocole du test de corrosion.

III.3.6. Calcul du taux d'érosion par la méthode de perte de poids

Pour calculer le taux d'érosion, nous avons l'équation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{st}$$

V_{corr} : vitesse de corrosion

Δm : variation de poids avant et après trempage en grammes (g)

S : surface de l'échantillon (cm)

t : temps d'immersion et peut être en minutes (min) ou heures (h) ou années (ans)

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante:

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

V_{HCl} : Vitesse de corrosion en milieu acide sans inhibiteur.

V_{inh} : Vitesse de corrosion avec inhibiteur.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions

Ce chapitre est dédié à la présentation des résultats de notre étude et de sa discussion est divisé en deux parties fondamentales

- La première partie relative aux propriétés de l'huile essentielle des cônes de *Cupressus sempervirens*L et de l'extrait par hydro-distillation et macération.
- La deuxième partie présentera les résultats d'une étude sur l'effet inhibiteur des huiles essentielles extraites par les deux techniques contre la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M.

IV.1. Extraction et caractérisation d'HE du *cupressus sempervirens*.L

IV.1. 1. Le rendement

Les rendements moyens des huiles essentielles de plante étudiée (fruits de *cupressus sempervirens*.L) extraites par l'hydrodistillation et la macération sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1: Le rendement d'HE du *Cupressus* extrait par hydrodistillation et macération.

Méthode d'étude	Masse de grains(g)	Masse d'huile (g)	Rendement %
Hydro distillation	200	0.025	0.0125
Macération	120	5.89	4.9

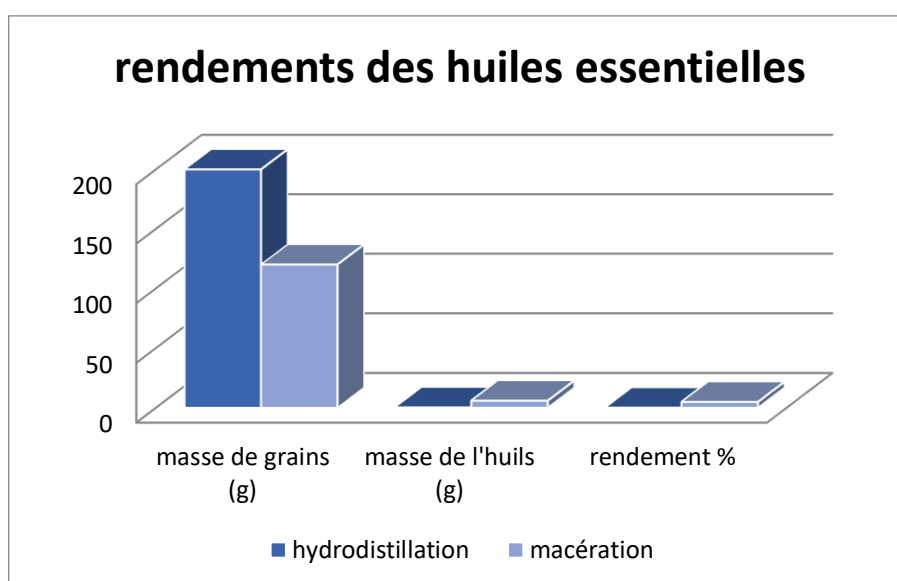


Figure. IV.1: Rendements des huiles essentielles extraites par macération et hydrodistillation.

▪ Hydrodistillation

Dans notre étude le rendement de l'extraction faite, a été de (0.0125%). Il généralement considéré comme faible taux, est inférieure à celui trouvé par l'expérience de l'auteur [44]. À partir de ce résultat nous pouvons constater que l'extraction a donné un faible rendement.

▪ Macération

Le rendement d'HE extraite par la macération a été de (4.9 %), Ce taux est supérieur à celui trouvé par l'hydro distillation, et proche des résultats d'autres études sur la même plante.

À partir de ce résultat nous pouvons constater que l'extraction a donné un bon rendement.

Bien que les deux techniques d'extraction soient le même, les différences dans la quantité d'extrait peuvent être dues à plusieurs facteurs :

- L'origine géographique de la plante, conditions climatiques et saison de récolte ;
- Les espèces végétales n'ont pas toutes le même potentiel, certaines familles de plantes offrant des rendements plus élevés que d'autres;
- Séchage et stockage de la matière végétale, et sélection des solvants et la pureté des réactifs ;
- La méthode d'extraction et les appareils utiliser pour l'extraction (d'après notre expérience, le chauffe-ballon ne contrôle pas la température, car celle-ci affecte sur le rendement dans notre expérience).

Après avoir étudié les facteurs d'influence et le rendement qui en résulte, nous constatons que la macération dans notre étude est plus appropriée que l'hydrodistillation pour la production d'HE.

Chapitre IV : Résultats et discussions

❖ Les propriétés organoleptiques et physico-chimiques constituent des moyens de vérification et de contrôle qualité de l'HE des cônes de *Cupressus sempervirens.L* issus de la macération.

IV.1. 2. Caractéristiques organoleptiques d'HE du *Cupressus sempervirens.L*

Nous montrons une comparaison entre les caractéristiques de notre huile essentielle avec d'autres études réalisées sur la même plante. Selon leur caractérisation sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.2: Les propriétés organoleptiques de l'huile essentielle extrait.

Propriétés	Notre étude	[44]
Aspect	Liquide, liquide mobile	Liquide, liquide mobile
Couleur	Jaune	Jaune pale
Odeur	Boisée fort	Boisée fort et piquante

D'après la comparaison faite, nous avons constatés que les caractères organoleptiques et conforme avec ceux travaux des autres.

IV.1. 3. Caractéristiques physicochimiques d'HE du *Cupressus sempervirens.L*

L'analyse des propriétés physico-chimiques a été effectuée sur l'HE extraite des *Cupressus sempervirens.L*, et les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

Tableau IV.3: Propriétés physico- chimiques de l'HE des fruits de *Cupressus*.

Paramètres étude	Notre étude	[44]	[100]
Densité relative	0.804	0.812	/
PH	6	5 - 6	/
Indice de réfraction	1.475	/	1.468-1.478
Indice d'acide	1.428	/	< 2

D'après les résultats expérimentaux de la caractérisation chimiques et physique de l'huile essentielle extraite on observe que :

IV.1. 3.1. La densité relative d^{20}

La valeur de paramètre physique de la densité relative de notre étude inférieure à travaux de l'auteur [44], et les deux sont inférieures à 1 pour les deux études respectivement 0,804g/cm et 0,812g/cm, la densité des huiles essentielles est généralement inférieure à celle de l'eau

IV.1. 3.2. La mesure de PH

Notre huile essentielle à un pH acide de l'ordre de 6, cette valeur est acceptable dont la majorité des huiles essentielles qui présentent un caractère acide.

IV.1. 3.3. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction que nous avons étudié est de 1,475 (1.468-1.478 selon la norme [100]), à T=24 °C, ce qui est une valeur d'indice de réfraction élevée, c'est-à-dire que la qualité HE est meilleure et la pureté plus élevée. L'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la température.

IV.1. 3.4. L'indice d'acide

L'indice d'acide de notre huile, qui est de l'ordre de 1,428 (< 2 selon la norme [100]), nous constatons que cette dernière est de bonne qualité et, sans aucune altération ni oxydation ce qui est confirmé par le résultat d'indice de réfraction qui est pauvre en dérivés oxygénés et laisse penser qu'il contient peu d'acides libres.

IV.1. 4. Caractéristiques Analytiques d'HE du cupressus sempervirens.L

IV.1. 4.1. Analyse par spectroscopie UV-VIS

La figure IV.2 montre le spectre d'absorption UV-visible de l'huile de Cyprès après son extraction par macération. Le spectre est capturé dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 800 nm pour les ondes électromagnétiques. Les spectres montrent l'apparition d'une large bande d'absorption maximale dans le spectre UV, qui correspond à une forte absorption à 410 et 700 nm et est vraisemblablement causée par la présence de composés à noyaux benzéniques substitués. En effet, comme nous l'avons indiqué précédemment dans le troisième chapitre [96], les huiles essentielles contiennent un certain nombre de composants à cycle benzénique dans leur structure, tels que l'alphapinène, le bêta pinène, le limonène, le cédrool, Delta-3-carene, terpinolène....

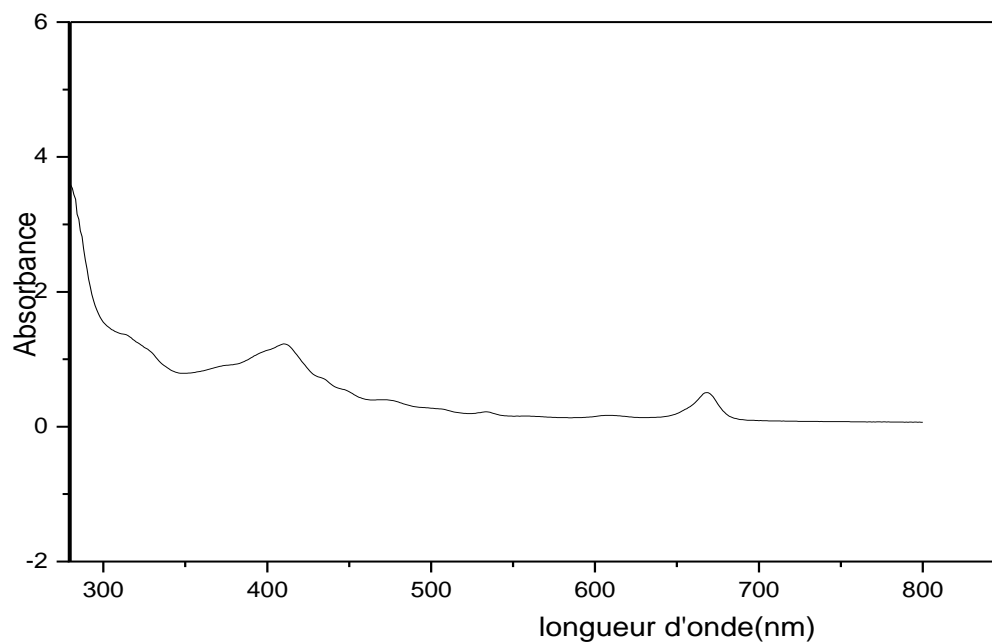


Figure IV.2: Spectre UV –Visible de l’huile essentielle des fruits du Cupressus.L.

IV.1. 4.2. Chromatographie des huiles essentielles sur CCM

La figure IV.3 montre la Plaque mince des extraits des fruits du Cupressus obtenus sous la lumière.

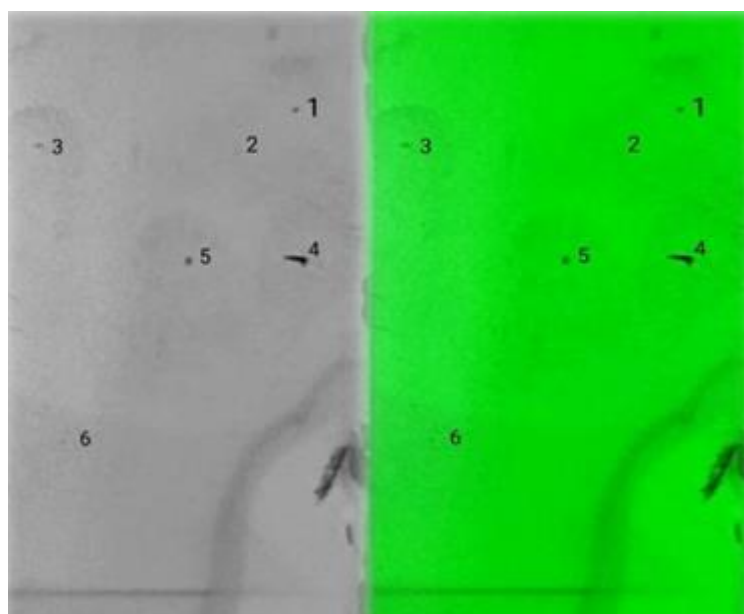


Figure IV.3: Plaque mince des extraits des fruits du Cupressus sempervirens.L.

Tableau IV.4: Fractionnement par CCM des extraits dans le système d'élution.

Rapport frontal Huiles	R _{f1}	R _{f2}	R _{f3}	R _{f4}	R _{f5}	R _{f6}
Cônes	0.97	0.91	0.87	0.67	0.65	0.3

Les chromatogrammes obtenus montrent six taches distinctes et une variété de facteurs de rétention, ce qui permet de conclure que l'HE de *Cupressus sempervirens.L* contient une gamme de composants riches en terpènes. Les chromatogrammes obtenus pour cette étude montrent clairement la richesse de la composition de l'échantillon.

Les composés pourraient être : alpha-Pinène, beta-Pinène, Delta-3-Carène, Cedrol, Limonène et l'acétate d'alpha-terpényleon qui sont les principaux constituants des huiles essentielles des fruits de *cupressus sempervirens.L*.

IV.2. Etude de l'effet inhibiteur de corrosion de l'huile essentielle de *Cyprès Cupressus Sempervirens.L*

IV.2.1. L'effet du temps d'immersion

Parmi les facteurs qui ont un impact sur la vitesse de corrosion de l'acier, on retrouve le facteur du temps d'immersion, on En testant différents temps d'immersion pour l'acier, qui sont (2h .8h .24h .48h) dans un milieu d'HCl 1M.

Valeurs expérimentales de perte de masse de l'acier (A 283 grade C) en fonction du temps en milieu acide HCl 1M en l'absence de l'inhibiteur à (T =25°C). Il est résumé dans le tableau suivant:

Tableau.IV.5 : Valeurs de perte de masse de l'acier (A 283 grade C) en milieu acide HCl 1M.

t (h)	2	8	24	48
Δm	0.0004	0.0005	0.0017	0.002

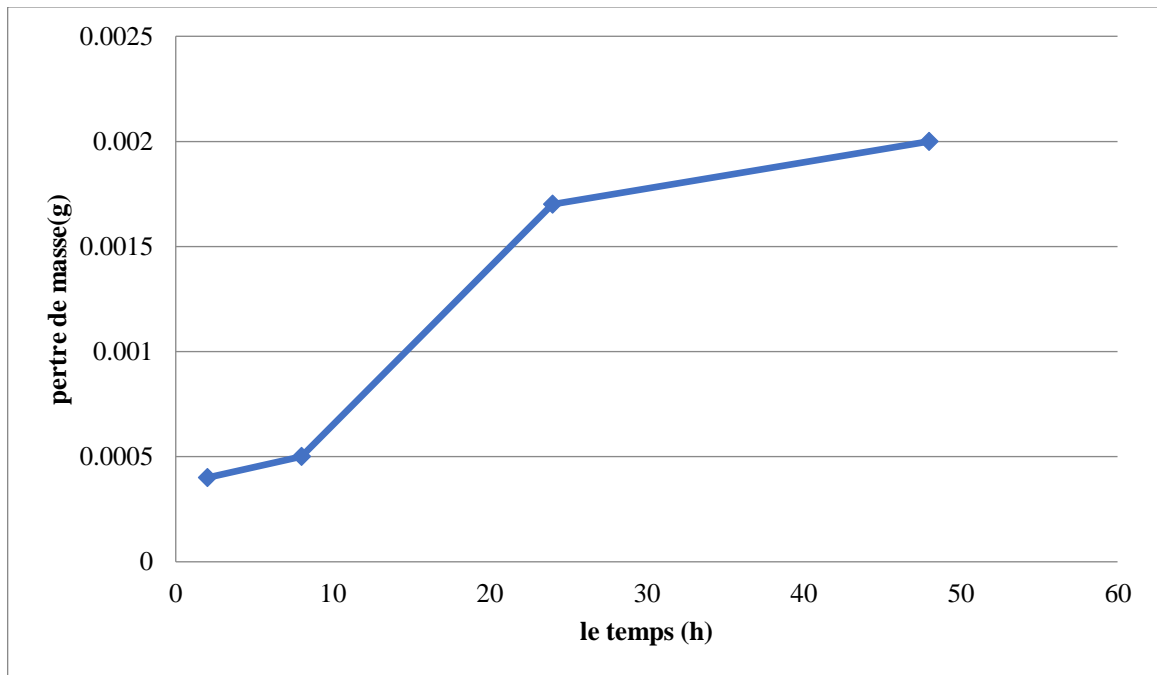


Figure IV.4: Evolution de la perte de masse par corrosion en fonction du temps en milieu acide HCl 1M en l'absence d'inhibiteur.

Les valeurs de perte de masse par corrosion augmentent avec le temps en milieu acide en l'absence de l'inhibiteur à (25 °C).

Les valeurs expérimentales de la vitesse de corrosion d'acier (A grade 283 C) en milieu acide HCl 1M en absence d'inhibiteur à $T=T_{\text{ambient}}$ sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau .IV.6: Vitesse de corrosion et temps d'immersion de l'acier en (HCl 1M) à 25°C.

t (h)	2	8	24	48
$V_{\text{corr}} \cdot 10^{-5}$	3.17	0.99	1.12	0.66

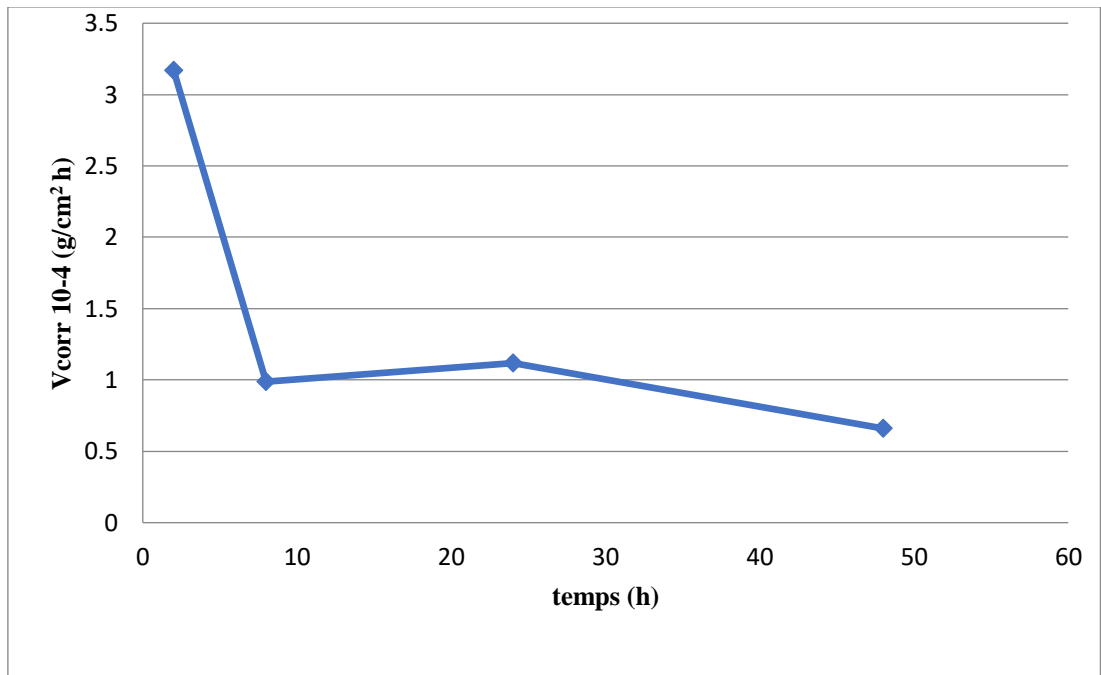


Figure IV.5 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du temps en milieu acide (HCl 1 M) en l'absence d'inhibiteur.

Les valeurs de vitesse de corrosion diminuent avec le temps dans un environnement acide HCl (1M) en l'absence d'inhibiteur. L'analyse des données du tableau IV.6 montre clairement que plus le temps d'immersion augmente, plus la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M ralentit.

Cette diminution résulte de la formation spontanée à la surface du métal d'une couche protectrice qui ralentit la désintégration du métal.

IV.2. 2. Etude de la corrosion en présence d'inhibiteur

Dans cette partie de l'étude, nous avons calculé un certain nombre de paramètres, dont que la Vitesse de corrosion V_{corr} , l'efficacité inhibitrice (E%) ainsi que le taux de recouvrement de l'acier après une immersion de 48 heures dans l'eau à température ambiante, tant en l'absence qu'en présence d'inhibiteurs de corrosion à différentes concentrations.

L'inhibiteur de corrosion utilisé était l'HE de fruits de Cyprès *Cupressus Sempervirens*.L. Divers résultats sont inclus dans le tableau suivant :

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau .IV.7 : Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrices et recouvrement en absence et en présence d'HE de Cyprès Cupressus Sempervirens L.

C_{inh}	mi	mf	Δm	Surface (cm ²)	$v_{corr}(10^{-6})$	E(%)	Θ
0	7.6513	7.6493	0.002	6.3	6.61	0	0
0.01	5.5963	5.5953	0.001	5.44	3.82	42	0.42
0.02	6.3150	6.3060	0.0009	5.08	3.69	44	0.44
0.03	7.4981	7.4973	0.0008	4.77	3.49	47	0.47
0.04	5.6327	5.6350	0.0007	6.52	2.23	66	0.66
0.05	6.3617	6.3613	0.0004	4.22	1.97	70	0.7

D'après les résultats présentés dans le Tableau IV.7, on peut conclure qu'il y a une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et par conséquent, une diminution de la vitesse de corrosion (figure IV.6). Ceci indique que l'HE extraite possède de bonnes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier. A partir de ces résultats, il en résulte que la concentration critique de cet extrait est de l'ordre de 0.05g, cette concentration nous donne une efficacité maximale de l'ordre de **70%**.

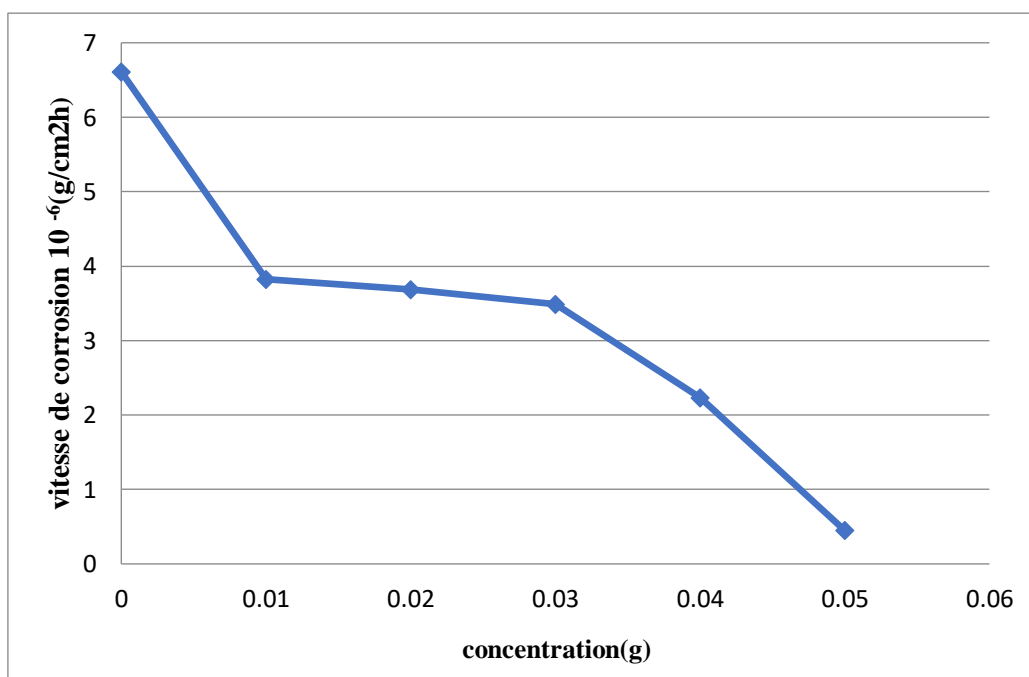


Figure IV.6: Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.

Chapitre IV : Résultats et discussions

La figure IV.7 montre comment l'efficacité inhibitrice de cette huile varie avec la concentration, soutenant davantage l'idée que l'augmentation de la concentration en HE augmentera l'efficacité inhibitrice. Cela suggère que les composants de cet extrait adhèrent à la surface de l'acier, inhibant les sites de lutte contre la corrosion et provoquant la dissolution de l'acier. Un rendement idéal est atteint pour une concentration de 0,05 g d'huile.

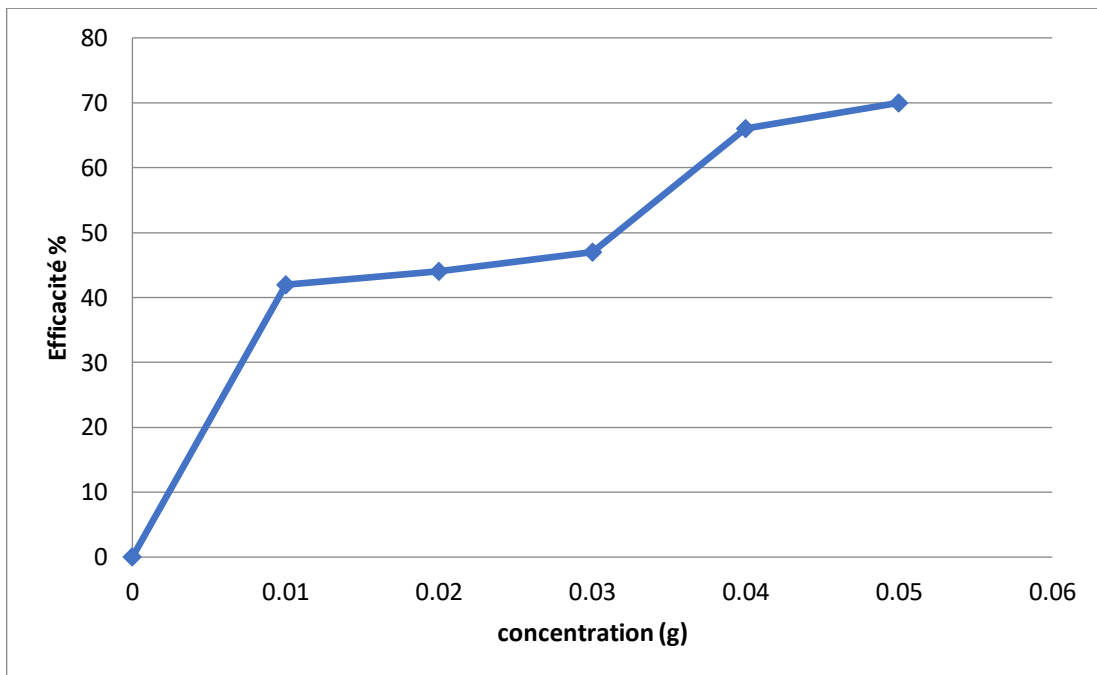


Figure IV. 7: Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

IV.2. 3. Isotherme de Langmuir

Nous avons essayé de corréler les résultats expérimentaux avec la trace des isothermes d'adsorption afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse selon laquelle l'action de l'inhibiteur repose sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs. Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce dernier fournit la meilleure explication du comportement d'adsorption de l'inhibiteur étudié. La figure IV.8 montrera une représentation du taux de récupération de la surface métallique en fonction de la concentration d'inhibiteur dans ce cas.

L'équation de Langmuir citée comme suite :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$$

Où : K_{ads} : Constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Chapitre IV : Résultats et discussions

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur.

θ : Taux de recouvrement de l'inhibiteur sur les sites de corrosion

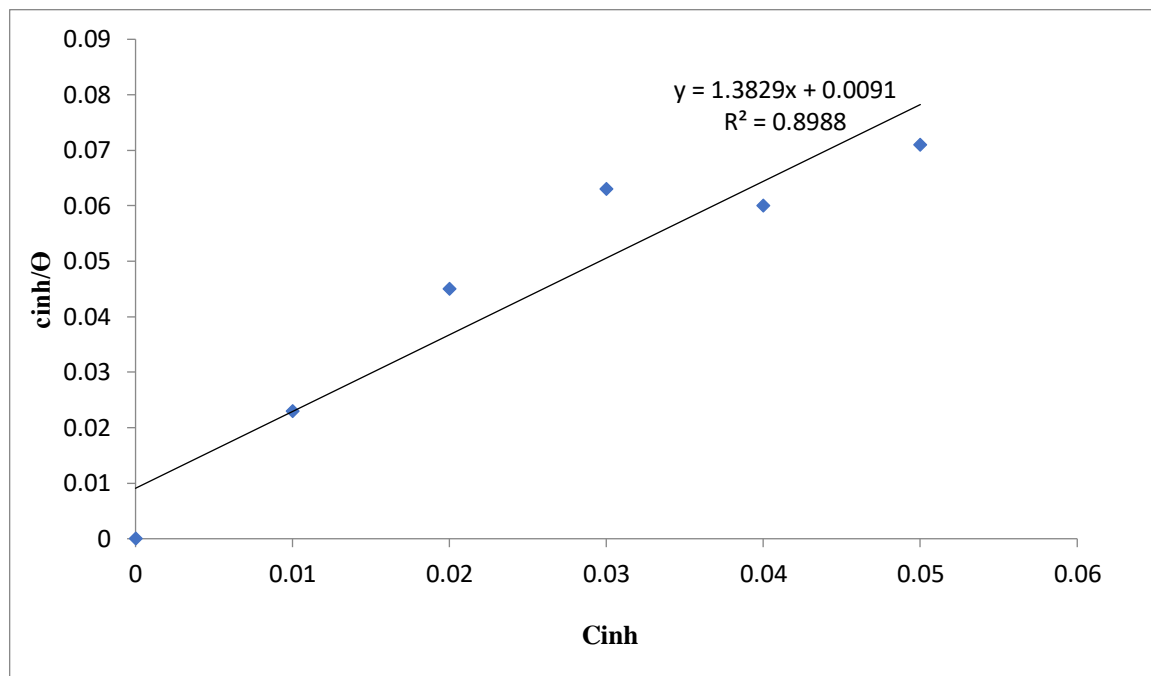


Figure IV.8 : Isotherme d'adsorption d'HE des cônes sur l'acier dans 1 M HCl selon le modèle de Langmuir.

Selon Langmuir, l'adsorption idéale correspond à un coefficient de corrélation de 1, soit une forte interaction électrique entre l'inhibiteur et le métal. Le coefficient de corrélation dans notre étude est égal à 0,898. Cet écart unitaire peut s'expliquer en termes d'interactions entre les espèces qui s'adsorbent à la surface du métal. Ceci n'est pas inhabituel dans le cas de molécules organiques à groupements ou atomes polaires qui s'adsorbent sur les sites anodiques ou catalytiques d'une surface métallique. De telles espèces d'adsorbat peuvent interagir par des forces de répulsion ou d'attraction mutuelles. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux rapportés dans la littérature.

Conclusion générale

Conclusion générale

De nos jours, les huiles essentielles sont des substances très sollicitées dans divers domaines.

Pour lutter contre la corrosion dans le domaine industriel les exigences ne cessent pas de s'amplifier, actuellement ils sont à la recherche de composé anticorrosif avec des produits respectueux de l'environnement et à moindre coût. Le but principal de ce mémoire était d'évaluer les propriétés inhibitrices d'un composé naturel, proposé pour utiliser comme inhibiteur de corrosion, qui n'a aucun impact négatif sur l'environnement et la santé humaine.

L'idée directrice de notre étude consiste à extraire l'huile essentielle de *cupressus sempervirens.L*, et d'étudier la qualité de l'huile obtenue d'une part, et d'autre part d'en évaluer l'activité inhibitrice contre la corrosion de l'acier en milieu acide.

nous avons extrait de l'huile essentielle par hydro distillation et macération du cyprès, de notre région de SKIKDA, et la préparation des échantillons d'acier(A grade C 283) pour étudier l'effet inhibiteur de l'HE à l'aide de diverses techniques de perte de masse et méthodes de caractérisation.

Le rendement en huile essentielle obtenu par hydro distillation de cette plante (0.0125%) est très faible par rapport à la méthode de la macération (4.9%).

Les caractéristiques organoleptiques (aspect, odeur et couleur) de l'HE obtenue par macération présente des valeurs en accord avec celles retrouvées dans la littérature témoignent la bonne identification de notre spécimen.

La détermination des propriétés physico-chimiques (densité, indice de réfraction, PH...) de l'essence recueillie nous a conduits à des valeurs conformes aux normes de commercialisation des huiles essentielles établies par des travaux antérieurs.

En ce qui concerne l'effet inhibiteur de l'HE des feuilles de *Cupressus Sempervirens. L*, l'étude gravimétrique a montré une diminution de la vitesse de corrosion et une augmentation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 0.05g d'HE avec un pourcentage de 70%.

Cette efficacité inhibitrice se traduit par l'adsorption de l'extrait à la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique, ce qui a été révélé par l'étude des isothermes de Langmuir, qui affiche une valeur R^2 proche de 1.

Les références bibliographiques

- [1] Hamida, E. S., & Maha, J. M., (2020). Study Of Some Organic Dyes (CresolRed, Methyl Violet LuxolFast Blue) As Corrosion Inhibitors Of Carbon Steel In Sulfuric Acid Solution. College of Education for pure Science, University of Kerbala.
- [2] M.H Hussin, M.J.Kassim, *Materials chemistry and Physics*, 125(2011)461_468.
- [3] Kanamurra.T.Hissata.Y.Nishbe.SSokai.E.and.T.Flavonoides Glycosides of Géranium Thumber gliSieb .Et Zucc.Natl.Flon.
- [4] F. Padrini, M.T .Lucheroni, « Le grand livre des huiles essentielles », Edition Vecchi, New York, 1996.
- [5] F. MAYER, «Utilisation thérapeutique des huiles essentielles : étude de cas en maison de retraite », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [6] V. Victoria, « L’aromathérapie dans la prise en charge des troubles de sante mineurs chez l’adulte a l’officine. », Thèse de doctorat, Université de Lille 2, 2017.
- [7] A. Attou, « Détermination de la Composition Chimique des Huiles Essentielles de Quatre Plantes Aromatiques de l’Ouest Algérien (Région d’Ain Témouchent) Etude de Leurs Activités Antioxydante et Antimicrobienne », Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2017.
- [8] D.Festy ; «HUILES ESSENTIELLES LE GUIDE VISUEL» ; Quotidien Malin, une marque des éditions Leduc.s; 2014.
- [9] K. Bouaraba, « Activité antimicrobienne et antioxydante de l’huile essentielle de géranium sur la conservation de la saucisse », Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2016-2017.
- [10] N. Bousbia, « Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires », Thèse de doctorat, Université d’Avignon et des Pays de Vaucluse, 2011.
- [11] F. Yoann, « Produits phytosanitaires: Développement d’une méthode d’analyse multi résidus dans les huiles essentielles par couplage de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de masse en mode tandem », Thèse de doctorat, Université d’Angers, 2011.

- [12] R. Deschepper. « Variabilité de la composition des huiles essentielles et intérêt de la notion de chémotype en aromathérapie ». Thèse de Doctorat. Université de Marseille (France), 2017.
- [13] loi 85-5 du 16 février 1985 relative à la protection et à la promotion de la santé.
- [14] Y. Rahma & T. Imane. "Caractérisation physico-chimiques et analyses biologiques de l'huile essentielle des grains de *Cuminum cyminum* L. et de *Foeniculum vulgare* Mill. extraite par hydrodistillation et CO₂ supercritique : Etude comparative." Mémoire master. Université l'arbi ben m'hidi. oum el Bouaghi. 2017-2018.
- [15] Claude K. W., Friedli K., 2002. Chimie générale pour ingénieur. Presse polytechnique Universitaires Romandes.
- [16] M.A. Bouyahiaoui. « Contribution à la valorisation des substances naturelles : Etude des huiles essentielles des cupressacées de la région de l'Atlas algérien ». Thèse de Doctorat. Université de Mostaganem (Algérie), 2017.
- [17] P. Franchomme, R. Jollois, D. Penoël, « L'Aromathérapie exactement : encyclopédie de l'utilisation thérapeutique des extraits aromatiques. », Édition Roger Jollois, 2001.
- [18] A. Abbas. « Évaluation de l'activité antioxydante des huiles essentielles d'*Amoides Verticillata* « NOUHA » de la région de Tlemcen ». Mémoire de Master. Université de Tlemcen (Algérie), 2014
- [19] M. Lamamra. « Contribution à l'étude de la composition chimique et de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Tinguarrasicula* (L.) Parl. et de *Filipen du la hexapeta la Gibb* ». Mémoire de Magister. Université de Sétif (Algérie).
- [20] K. Taleb-toudert, « Extraction et caractérisation des huiles essentielles de dix plantes aromatiques provenant de la région de Kabylie (Nord Algérien). Evaluation de leurs effets sur la bruche du niébé *Callosobruchus maculatus* (Coleoptera : Bruchidae) », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2015.
- [21] S. Guerfa, N. Ounaissia, « Contribution à l'étude d'activités antioxydante et anti-inflammatoire de certaines huiles essentielles », Mémoire de master, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2015.

- [22] F. Benbleaid, « Effets des huiles essentielles de quelques plantes aromatiques sur *Enterococcus faecalis* responsable d'infections d'origine dentaire », Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2015.
- [23] M. Mouna, « Activité antimicrobienne des huiles essentielles d'*Eucalyptus camendulensis* dans la région de Ouargla », Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2015.
- [24] P.Belaïche, traité de phytothérapie et d'aromathérapie. Ed. Maloine S.A, Tome I, **1979**.
- [25] J.Bruneton, huiles essentielles, In pharmacognosie – phytochimie plantes médicinales. 3^{ème}ed . Tec et Doc.lavoisier, 1999.
- [26] L. Aliane, A-K. Amazouz. « Evaluation de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Mentha x piperita* L. et *Cupressus sempervirens* L ». Mémoire de master. Université de Tizi-Ouzou (Algérie), 2017.
- [27] B.Benjlali, extraction des plantes aromatiques et médicinales : cas particulier de l'entraînement à la vapeur d'eau et ses équipements. Institut agronomique et vétérinaire, Maroc, 2004.
- [28] Farhat, A. (2010). Vapo-diffusion assistée par micro-ondes: conception, optimisation et application. Thèse de Doctorat en Sciences (option : Sciences des Procédés, Sciences des Aliments), Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse (France) & Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès (Tunisie).
- [29] A.Basil ; jimenez-carmona M.M ; clifford A.A : extraction of rosemary by super heated water. journal of food chemistry, vol 46, n°12, p :5205-5209, 1998.
- [30] M.Chavanne, G. Beaudoin, A. Julien., E.Armand « chimie organique expérimentale » Edition MODULO 'CANADA' 1986. p.149-307.
- [31] Bekhechi chahrazed, Abdelouahid Djamel, les huiles essentielles, édition : p 45 .
- [32] K. Möller, « La distillation à l'alambic, un art à la portée de tous », Editorial UNICO 2008, P152.
- [33] J.Leybros et P.Fremeaux. « Extraction solide-liquide, aspect théorique », Edition Techniques de l'ingénieur, Paris, 1990, p 7-8.

- [34] C. J.Cicile, « Distillation. Absorption Etude pratique », Edition Techniques de l'ingénieur 2002, p 1-20.
- [35] I. Khelfaoui. « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl ».Mémoire de Master. Université de Biskra(Algérie), **2019**.
- [36]J.E Singley.B.A.Beaudet ; P.H. Markey ;corrosion manual for internal corrosion of water distribution systems ;U.S.environmental protection agency washington.D.C,peter lassovaszky,project officer ; April 1984.
- [37]daufin (G.), roblot(anne-marie) et sainclivier (m.) (1970). - Sur l'estimation de la corrosion de l'aluminium (A.S.G.) par divers produits de nettoyage et de désinfection utilisés dans l'industrie laitière. Le Lait, L, 495/496, 257-276.
- [38] International Organization for Standardization (ISO) 1999. ISO 8044 Corrosion of Metals and Alloys-Basic Terms and Definitions, Trilingual version.
- [39]A Short introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention, National Corrosion Service, NPL,2003.
- [40]M.Aliofkhaezai ;Developments in Corrosion Protection ;BOD-books on demand ;février,2014.
- [41]G. Daufin, J. Talbot, Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages, Le Lait 51(507) (1971) 375-398.
- [42]R. Marchal, Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer, Oil & Gas Science and Technology 54(5) (1999) 649-659.
- [43] H.El bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. Université Mohammed 1 – oujda.
- [44] H.Basma&F.Hadjer .”etude l'effet L'nhibiteur des huiles essentielles de cyprès sur la corrosion de l'acier X70(sans et avec soudre).”mémoire de master SM. Université Mohamed Khider de Biskra.
- [45]H. Uhlig, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris 1970.
- [46]P. Olav Gartland, “Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines”, Corr Ocean USA, Paper, Nace, Houston, 1998.

- [47] P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), 2005.
- [48] R.D. Kane, S. Srinivasan, "experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production." CLI International, INC, HOUSTON, TX.
- [49] R. François, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés. Editions TECHNIP, 2009.
- [50] B. Rani, B.B.J. Basu, Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview, International Journal of corrosion, (2012).
- [51] J. Sanhes, Protection contre la corrosion marine de la station marémotrice expérimentale de Saint-Malo. LA HOUILLE BLANCHE. N° 2 - MARS
- [52] D. Jayaperumal, Effects of alcohol-based inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid, Materials Chemistry and Physics Vol. 119 (3), PP. 478-484, (2010).
- [53] Dieter Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques Et Universitaires Romandes.
- [54] J.J. Lamoureux, "Précis de corrosion", Edition Masson, (1994).
- [55] L. Dong, L. Yuanhua, D. Yigang, Z. Dezhi, (2011), Anti-corrosion Methods and Materials, 58, 205p.
- [56] E. Hamner Norman «Scope and importance of inhibitor technology» citée dans: éd. C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA: National Association of Corrosion Engineers (1973) p. 28-41.
- [57] G. TrabANELLI, V. Carassiti (1970), Corrosion Science and Technology: Plenum Press, New York.
- [58] Ouarda Dob mémoire de magistère : « formulation d'une aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne » université de skikda 2008, pp28.
- [59] Magaly Henriquez Gonzalez, 2011, thèse de doctorat : Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂ » l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

- [60] J. R. Davis, Corrosion: Understanding the Basics: ASM International, 2000.
- [61] C. Fiaud, "Inhibiteurs de corrosion" Université Pierre & Marie Curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – vieillissement, vol. Cor 1005, pp. 1-14. 2006.
- [62] C. Ogretir, G. Bereket, J. Mol. (1999), Struct. (THEOCHEM), 488, 223p.
- [63] M. Fontana and N. Green, Corrosion engineering, Mc. Graw - hill (1978).
- [64] K. Krishnaveni, J. Ravichandran, Effect of aqueous extract of leaves of Morinda tinctoria on corrosion inhibition of aluminium surface in HCl medium, Transactions of Non ferrous Metals Society of China.; 24, 2704-2712, 2014.
- [65] B. Hireche, H. Ferhat. mémoire de master : « étude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles de Cypripedium sur la corrosion de l'acier X70 (sans et avec soudure) ». Université Mohamed. Khider de Biskra. 2019
- [66] H. Tox, N. Peleprat, B. Boutevin, A.Y. Hervaud, Corros. Sci., 39 (1997) 1925.
- [67] M. Duprat, F. Dabosi, F. Moran, S. Rocher, Corros. Nace., 37 (1981) 262.
- [68] N. Tsuji, K. Nozawa, Corros. Sci., 42 (2000) 1523.
- [69] A. Shrir, M. Etman, F. Dabosi, Electrochim. Acta., 41 (1996) 429.
- [70] F. Mansfeld, M.W. Kendig, W.J. Lorenz, J. Electrochem. Soc., 32 (1985) 290.
- [71] N. Ochoa, G. Baril, F. Moran, N. J. App. Electrochem., 32 (2002) 497.
- [72] A. D. Mercier, Ann. Univ. Ferrara (ITALIE) (1980) 553.
- [73] S. Turgoose «Proceedings of the 6th European Symposium of Corrosion Inhibitors» Ann. Univ. Ferrara (ITALIE) (1985) 1041.
- [74] S. H. Shim, D.A. Johnson, B.E. Moriarty «Characterization of localized and underdeposit corrosion in cooling water systems» NACE Corrosion'88 Meeting, March 21-25 (1988) Saint-Louis, Missouri (USA).
- [75] D. A. Lopez, W. H. Schreiner, S. R. DE Sanchez, S. N. Simison, App. Sur. Sci., 207 (2003) 69.
- [76] F. H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, Electrochim. Acta., 43(1998) 69.

- [77] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, revue, J. Mater. Environ. Sci. 4 (6) (2013) 855-866.
- [78] A. Zaabar, R. Aitout and L. Makhloufi, K. Belhamel, B. Saidani, Pigment & Resin Technology, 43(3)(2014)127–138.
- [79] J. Baldwin, British Patent, 2327 (1895) citée dans: P. B. Raja, M. G. Sethuraman, A review, Mat. Lett., 62 (2008) 113.
- [80] N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barannik «Metallic Corrosion Inhibitors» Pergamon Press, Oxford, London (1960).
- [81] H. Derfouf-Talbi, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M», Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen, 2019.
- [82] O. Ouachikh, A. Bouyanzer, M. Bouklah, J.-M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti, and L. Majidi, Surface Review and Letters, 16(1) (2009) 49–54.
- [83] N. PooNgothai, T. RamachaNdeReN, M. NatesaN, S.C. muRugavel, Materials performance (2009).
- [84] G. Cristofari, M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, S.S. Al-Deyab, J. Paolini, B. Hammouti, J. Costa, Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 6699 - 6717.
- [85] M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer , J. Paolini, J.-M. Desjobert, J. Costa, B. Hammouti, Arabian Journal of Chemistry, 5 (2012) 467-474.
- [86] A. F. Gualdrón, E. N. Becerra, D. Y. Peña, J. C. Gutiérrez, H. Q. Becerra, J. Mater. Environ. Sci. 4 (1) (2013) 143-158.
- [87] A.Garaya, W.Dhifi, M.Nehiri, A.Echchelh, M.Ebntouhami, A.Chaouch, W.Mnif, R. BenChaouacha-Chekir, Journal of new sciences, Agriculture and Biotechnology, 30(3)(2016) 1719-1724.
- [88] F. Taoufik, A. Anejjar, A. Asdadi, R. Salghi, B. Chebli, M. EL Hadek, L. M. Idrissi Hassani, Journal of materials and Environmental Sciences, 8(2)(2017) 582-593.
- [89] R. T. Loto, T. Olukeye, E. Okorie, South African Journal of Chemical Engineering 26 (2018) 35-41.

- [90] R. T. Loto, R. Leramo, B. Oyebade, J. Fail. Anal. and Preven., (2018) <https://doi.org/10.1007/s11668-018-0535-0>.
- [91] N. Belarbi, F. Dergal, I. Chikhi, S. Merah, D. Lerari, K. Bachari, International Journal of Industrial Chemistry 9 (2018) 115-125.
- [92] R. T. Loto, T. Olukeye, E. Okorie, South African Journal of Chemical Engineering 30 (2019) 28-41.
- [93] Z. Bensouda, El H. El Assiri, M. Sfaira, M. Ebn Touhami, A. Farah, B. Hammouti, Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 84(5) (2019) 1-20.
- [94] Riou, C. (2010). Le Cupressus Sempervirens et l'approche du concept du polinier sentinelle nantais. Faculté de pharmacie. Université de Nantes. France. Pp : 3-79.
- [95] Esmail, A. (2016). " Medical importance of Cupressus sempervirens". International Organization of Scientific Research Journal Of Pharmacy, Vol. 6. Pp. 66-76.
- [96] F. Kassem, F.F. Harrraz, N. El-sebakhy. «Composition of the Essential Oil of Egyptian Cupressus sempervirens L. Cones» . Flavour and Fragrance Journal . Vol: 6, **1991**.
- [97] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/alpha-Pinene>.
- [98] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Carene>.
- [99] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cedrol>.
- [100] AFNOR. « Recueil de normes » : les huiles essentielles Tome 2. Monographies relatives aux huiles essentielles. AFNOR. Paris (France). 661-663, **2000**.